

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Уфимский университет науки и технологий»

на правах рукописи

Муллагалиев Ильнур Наилевич

**Электрофизические свойства тонких пленок на основе производных
фуллерена и полианилина**

Специальность 1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

доцент Салихов Ренат Баязитович

Уфа – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Электрофизические свойства тонких пленок	9
1.1. Электрофизические свойства фуллерена.....	10
1.1.1. Фотопроводимость, фотоэлектрические свойства.	15
1.1.2. Фуллерен как активный слой в полевых транзисторах.....	24
1.2. Электрофизические свойства полианилина	28
1.2.1. Фотопроводимость производных полианилина.....	32
1.2.2. Сенсорные свойства новых производных полианилина	35
1.2.3. Взаимодействие плёнок полианилина с парами воды	37
1.2.4. Свойства полианилина в среде с парами аммиака.	41
1.3. Исследование морфологии поверхности плёнок полимеров.	44
1.4. Создание плёнок и измерение электрофизических свойств.....	51
1.5. Заключение к главе 1	59
Глава 2. Методика, оборудование и условия измерения электрофизических свойств тонких плёнок.....	62
2.1. Исследуемые вещества	62
2.2. Методы создания плёнок и многослойных структур	64
2.3. Оборудование и условия измерения электрофизических свойств.....	69
2.4. Контроль морфологии поверхности плёнок.....	72
2.5 Краткие выводы к главе 2.....	73
Глава 3. Свойства производных фуллерена и производных полианилина	77
3.1. Подвижности носителей заряда в тонких плёнках	77
3.2. Фоточувствительность и фотопроводимость новых производных	79
3.3. Морфология и шероховатость плёнок	83
3.4. Краткие выводы к главе 3.....	90
Глава 4. Полевые транзисторы, фоторезисторы и фототранзисторы с плёнками на основе новых производных фуллерена и полианилина	94
4.1. Полевые транзисторы на основе фуллерена.....	94
4.2. Фототранзисторы с плёнкой производной фуллерена	95
4.3. Фоторезисторы и фототранзисторы с плёнкой полииндола созданного с использованием полианилина.....	99
4.4. Краткие выводы к главе 4.....	104
Глава 5. Сенсоры относительной влажности воздуха и паров аммиака в виде тонкоплёночных резисторов на основе производных полианилина	107

5.1. Сенсор относительной влажности воздуха	107
5.2. Сенсор паров аммиака	109
5.3. Краткие выводы к главе 5.....	113
Основные выводы и результаты работы.....	115
Список литературы	116
Список основных публикаций по теме диссертации	134

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время активно развивается физика новых материалов для электроники на основе органических соединений. Исследования проводятся в области новой электроники с потенциалом миниатюризации вплоть до молекулярного уровня («молекулярная электроника»). Активно исследуются производные фуллерена и производные полианилина. Сейчас разработаны подходы для синтеза аддуктов фуллерена, которые актуальны для применения в тонкоплёночной электронике, в том числе для создания полевых транзисторов и фототранзисторов. Большой интерес проявляется к разнообразным супрамолекулярным диадам, в основе которых фуллерен и органические доноры. Такие структуры интересны для изучения процесса внутримолекулярного фотоиндуцированного переноса электрона. Например, обнаружено, что наличие фуллерена влияет на продолжительность жизни пары электрон-дырка. Примером могут служить нековалентно-связанные системы, построенные из производных фуллеренов и металлопорфиринов, такие соединения близки к природным фотосинтетическим антеннам.

Полианилин как представитель класса электропроводящих полимеров, может применяться не только в изготовлении антикоррозийных покрытий, но и в электронике: в фоторезисторах и фототранзисторах, светоизлучающих диодах, датчиках, нанобатареях. Обладание полианилином таких важных свойств, как высокая термическая стабильность, устойчивость к агрессивным химическим средам, нетоксичность делает актуальным разработку и построение на его основе отдельных электронных компонент в виде полевых транзисторов и электронных сенсоров.

Однако, в качестве фундаментальной трудности часто обнаруживается, что электрические, фотоэлектрические и оптоэлектронные свойства органических тонкоплёночных образцов значительно различаются в зависимости от параметров их получения. Для успешного поиска новых материалов для электронных компонентов необходимо установление связи с такими свойствами этих материалов как морфология поверхности, однородность и структурное

совершенство. Структура и морфология полианилиновых и фуллереновых плёнок зависят от методов их получения. Производные фуллерена широко используются в качестве полупроводниковых акцепторов электронов благодаря их выдающемуся средству к электрону и обратимому окислительно-восстановительному поведению, а также их превосходным свойствам переноса электронов. Достоинствами электронных компонент с органическими тонкими плёнками является улучшение экологичности производства, применение инновационных печатных технологий, ускорение создания электронной компонентной базы.

Исследование зависимости электрофизических свойств и транспорта носителей заряда от технологических параметров подготовки тонких плёнок имеет особую **актуальность** для применения органических материалов в электронике.

Целью настоящей работы является исследование электрофизических свойств тонких плёнок новых органических соединений и создание на их основе полевых транзисторов, фототранзисторов и электронных газовых сенсоров.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Выбор методов получения тонких плёнок с целью создания однородных слоёв с контролируемой толщиной и хорошей адгезией.
2. Измерение электрофизических параметров и физико-химических свойств тонких плёнок на основе новых производных фуллерена и полианилина.
3. Исследование характеристик многослойных тонкоплёночных структур (фоторезисторов, полевых транзисторов и фототранзисторов) на основе новых производных фуллеренов и полианилинов.
4. Изучение сенсорной чувствительности к влажности воздуха и парам аммиака в тонких плёнках производных полианилинов.

Научная новизна полученных результатов:

Полученные в диссертационной работе результаты являются новыми и оригинальными:

-Впервые исследованы электрофизические свойства тонких пленок новых производных фуллерена и новых производных полианилина;

-Впервые созданы полевые тонкопленочные фототранзисторы с новыми производными фуллерена в сочетании с фотохромным полимером;

-Впервые созданы образцы электронных сенсоров на основе новых производных полианилина на относительную влажность воздуха и для определения концентрации паров аммиака в воздухе.

Практическая значимость работы заключается в разработке методов создания тонких плёнок производных фуллерена и полианилина с заданными свойствами для их применения в органических тонкопленочных электронных компонентах: полевых транзисторов, оптоэлектронных устройств (фототранзистор, фоторезистор), а так же сенсоров относительной влажности воздуха и концентрации паров аммиака.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Получены тонкопленочные материалы n-типа из стирилфуллерена, пирролидинофуллерена, поли(2-этил-3-метилиндола)а и измерены подвижности носителей заряда этих материалов, которые имеют значения $0,017 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $0,043 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $0,016 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно.

- Обнаружена фотопроводимость пирролидинофуллерена (Н6 и F6) и поли(2-этил-3-метилиндола)а, созданы фоторезисторы и фототранзисторы на их основе, измерена их чувствительность: $750 \text{ нА} \cdot \text{Вт}^{-1}$, $2000 \text{ нА} \cdot \text{Вт}^{-1}$, $500 \text{ нА} \cdot \text{Вт}^{-1}$ соответственно.

- Тонкие пленки производных полианилина поли[2-(2-хлоро-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин]а и поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин]а показали, что при возрастании влажности воздуха происходит увеличение проводимости от 1 до 12 нСм и от 27 до 280 нСм соответственно. Обнаружена сенсорная чувствительность тонких пленок поли[2-(1-метилбутил)анилин]а к парам аммиака с концентрацией 0 до 40 мг/м^3 .

- Увеличение скорости вращения при центрифугировании приводит к уменьшению шероховатости, что в свою очередь является причиной увеличения фотопроводимости, и уменьшения сенсорной чувствительности к газам.

Степень достоверности и апробации результатов.

Достоверность научных результатов подтверждается их воспроизводимостью при неоднократном повторении, а также надежностью примененных методов исследования. Полученные результаты были заслушаны на специализированных конференциях и опубликованы в рецензируемых научных журналах. Результаты докладывались на следующих конференциях и научных семинарах: Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники», (Уфа: 2015, 2016); Всероссийская научная молодежная конференция с международным участием «Актуальные проблемы микро- и наноэлектроники», (Уфа, 2018); Международная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», (Уфа: 2015, 2016, 2018, 2020, 2021, 2022). Научно-практическая конференция с международным участием «Новые технологии в материаловедении», (Уфа, 2015); III Всероссийская научно-методическая конференция, (Уфа, 2015); Научно-практическая молодежная конференция с международным участием «Современные технологии композиционных материалов», (Уфа, 2016, 2021); Международная научная конференция, посвященной 20-летию Евразийского национального университета имени Л.Н.Гумилева «Физика твердого тела», (г. Астана, 2016); Международная молодежная научно-практическая школа-конференция «Актуальные вопросы современного химического и биохимического материаловедения», (Уфа, 2018); Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Экологические проблемы нефтедобычи – 2018», (Уфа, 2018); Межрегиональная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, посвященная 100-летию Республики Башкортостан «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах», (Уфа, 2019); Всероссийская конференция с международным участием «Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах», (Уфа, 2019); Международная молодежная научно-практическая школа-конференция «Актуальные вопросы современного материаловедения», (Уфа, 2020, 2022); Межрегиональная школа-конференция

студентов, аспирантов и молодых ученых «Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах», (Уфа, 2020, 2021); Всероссийская научная конференция МФТИ «Электроника, фотоника и молекулярная физика», (Долгопрудный, 2020); Международная конференция «Функциональные материалы», (Крым, 2021, 2023), XV Международная научная конференция «Физика твердого тела», (Астана, 2022), Международная конференция "Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах" (Махачкала, 2023).

Публикации. По теме диссертации были опубликованы 48 статей и тезисов в научных журналах и в сборниках конференций, из них 18 статей входят в международную базу цитирования Web of Science и Scopus и приравнены к перечню ВАК, 30 тезисов докладов на научных конференциях. Также получены 2 патента на изобретения Российской Федерации. Список основных публикаций [A1 – A18] приведен в конце автореферата.

Вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследований, в разработке экспериментальных методов исследования и их осуществлении, в личном создании образцов тонкоплёночных резисторов, фототранзисторов и сенсоров на основе новых материалов, в проведении численных расчётов, написании научных статей и их подготовки к опубликованию под руководством научного руководителя. Выводы диссертационной работы основаны на данных, полученных автором.

Взаимосвязь диссертационной работы с грантами. Исследования, проведённые в данной работе, выполнены в рамках государственного задания (код научной темы FZWU-2023-0002).

Объем и структура диссертации: Диссертация состоит из введения; 5 глав, заключения, списка литературы. Общий объем диссертации 145 страниц машинописного текста, включая 5 таблиц, 54 рисунка и схем. Список использованной литературы содержит 152 наименований.

Глава 1. Электрофизические свойства тонких пленок

Потребность в обработке данных и вычислительных операциях породила большой стимул для уменьшения размеров транзисторов, тех что на основе кремнии. За последнее десятилетие были предприняты значительные усилия для создания гибкой органической электроники. Например, органические материалы сперва были созданы в виде плёнок на твёрдых подложках [1,2,3] в оптоэлектронных устройствах и не только, а в дальнейшем попытки создания на гибких подложках [4-7], в том числе и светодиоды [8,9]. Был осуществлен переход от кремниевой фотовольтаики к органическим фотоэлементам [2], так же был создан основной компонент электронных схем - тонкоплёночный полевой транзистор [10]. Переход к органическим веществам вынужден рядом проблем, связанных с технологией создания электроники на кремнии. Из органических материалов создают тонкие плёнки, как из растворимых форм, так и порошков. Отличительная черта при спин-коатинге из раствора можно создавать плёнки при комнатной температуре. Новые технологии - это доступ к гибким подложкам, уменьшение пагубного влияния на окружающую среду, высокой скорости производства электроники. Об эффекте амбиполярного переноса заряда сообщалось в органических тонкоплёночных полевых транзисторах (ТПТ; по англ. TFT) на основе a-Si:H Нойдеком и его сотрудниками в 1975 году и не только [11-13]; в ТПТ дырки и электроны инжектировались с электродов истока и стока посредством приложения смещения затвора [14]. Барьер против инжекции электронов можно уменьшить за счёт правильного выбора металлов с низкой работой выхода для использования в электродах исток-сток [15]. О фотогальванических характеристиках с использованием органических композитов с поперечной структурой электродов (то есть структурой обычного полевого транзистора) сообщили Чо и его коллеги [16]. В композитах из-за малой диффузионной длины экситонов в органических полупроводниках необходимо, чтобы проводящие материалы n- и p-типа находились в тесном контакте, что требует использования тонкого одиночного композитного слоя (около 200 нм).

Полученная структура называется структурой объёмного гетероперехода [17]. Многие группы сообщили об органических транзисторах с различной концентрацией материалов n-типа [13,18,19].

Из имеющихся ограничений уменьшения размеров транзисторов есть эффекты короткого канала, экспоненциально увеличивающие стоимость производства интегральных схем за счёт увеличения количества компонентов, усложняющие процесс проектирования, увеличивающие токи утечки, потребляемую мощность и потери мощности, что серьёзно влияет на производительность устройства. Смотри на уменьшение габаритов металлооксидно-полупроводникового транзистора (МОПТ; по англ. MOSFET), мы видим, что до 2002 года уменьшали габариты транзисторов с помощью передовых литографических технологий, затем уменьшения стало недостаточно, и полупроводниковая промышленность нуждается в инновациях [10]. С кремнием обнаружена проблема короткого канала. Это встречается в транзисторах, один из вариантов решения - это применение нано размерных трубок и энное количество затворов, что приведёт к лучшему управлению каналом затвором полевого транзистора, тогда получится исключить уменьшения подпороговой утечки тока. Физические ограничения, проявляющиеся в малых габаритах и очень высокой стоимости производственных процессов. Для решения этих проблем необходимы кардинальные изменения в структуре транзисторов и новые инновационные материалы, которые заменят технологии на основе кремния [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

1.1. Электрофизические свойства фуллерена

Открытие C₆₀ основано на спектральном исследовании семейства атомов углерода в межзвёздном пространстве и предсказано в 1970 году [21]. Каркасная структура молекулы C₆₀ предложена на основе масс-спектрограммы атомов углерода на основе C₆₀, полученной в лаборатории [22]. Шестьдесят атомов C составляют порядка двух десятков шестичленных колец и дюжины пятичленных

колец. Проведены исследования структуры и обнаружено, что атомы эквивалентны (гомтопные), при повороте молекулы положения атомов одинаковые [23]. Фуллерен C₆₀ в своей сфере содержит 60 π-электронов - ковалентная связь, образующаяся перекрыванием атомных p-орбиталей, и σ-связь C₆₀ отличается от гибридной σ-связи SP₂ в графите и гибридной связи SP₃ алмаза [24]. Считается, что пи-связь реализуется в кратных связях — двойная связь состоит из одной сигма- и одной пи-связи, тройная — из одной сигма- и двух ортогональных пи-связей [25]. В сферическом C₆₀ угол между двумя σ-связями равен 106°. Были проведены исследования, где угол между σ-связью и π-связью равен 101,64°. В смоделированных молекулах измерили радиус молекулы он оказался в районе 0,335 нм [26]. Особое строение из молекулярных орбиталей уменьшает эффективный перенос электронов. Если создавать твёрдые покрытия, то молекулы C₆₀ внутри этих структур имеют состояние термодинамической неупорядченности. Наблюдается проявление различия свойств твёрдых покрытий в различных направлениях из-за C₆₀ [27,28]. Первые методы получения фуллерена были в 1985 году исследованы такими учеными, как Роберт Кёрл, Харольд Крото, Ричард Смолли, Хис и О'Брайен [21]. Их работа заключалась в получении масс-спектров паров графита. Сложность в новых открытиях этих учёных состояла в том, что нужно было заметить пики на спектрах с максимальной энергией и объяснить, чему они соответствуют. В итоге они обнаружили при облучении графита пики соответствующие атомам углерода с количеством по 60 и 70 штук [21].

Многие модели показали сферически-симметричную структуру C₆₀ и реальные эксперименты доказали нахождение на поверхности замкнутых оболочек. Идеальная структура с 60 вершинами. В том числе модели показывают 12 пятиугольных граней и 20 гексагональных граней [27]. Особые физико-химические свойства C₆₀ определяются его структурными особенностями, которые являются полупроводниковым и фотопроводящим материалом, а также хорошим акцептором электронов [29,30]. В течение последнего десятилетия C₆₀ привлёк большое внимание в исследованиях оптических приложений, таких как

фотогальваника и солнечные элементы [31,32,33,34], фотодетекторы [35,36], использующих преимущества сильного поглощения ультрафиолетового света, с высокой подвижностью электронов [37]. Например, Х.Н. Zhang и др. сообщили о фотодетекторах на основе однослойной плёнки C60, изготовленной методом физического осаждения из паровой фазы, демонстрирующей высокую подвижность электронов, большую, чем у устройств на основе C60, изготовленных традиционным способом [38]. Вон-Ик Чжон эр др. продемонстрировали, что фотопроводимость объёмной ионизации C60 является источником линейной зависимости фототока в органических фотовольтаиках на основе гетероперехода CuPc/C60 в условиях обратного смещения и небольшого прямого смещения посредством эксперимента и теоретической модели [39,40].

Теоретические расчёты показывают, что в молекуле C60 средняя длина одинарной связи составляет 0,145 нм, двойной связи — 0,141 нм. Сила взаимодействия между молекулами C60 в твёрдом C60 является силой Ван-дер-Ваальса [41], а энергия сцепления каждой молекулы C60 составляет 1,6 эВ. При очень высоких температурах, хотя колебания атомов углерода велики, каркасная структура молекул C60 остаётся неизменной, что указывает на превосходную высокотемпературную стабильность. Согласно периодической теории цепочек связей можно предсказать возможную поверхность кристалла. Кристаллы C60 имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру при комнатной температуре. При наблюдении за морфологией поверхности монокристаллов C60 не было обнаружено никакой границы раздела, кроме {111} и {200} граней кристалла [42,43].

Принято считать материалы с шириной запрещённой зоны менее 3 эВ полупроводниками, у фуллерена эта ширина примерно 1,5 эВ. Так же как и у полупроводников, у фуллерена увеличивается проводимость под действием внешнего воздействия. Одним из важных мест применения нового полупроводника это транзистор, фоточувствительные компоненты. Это место приложения нового материала активно исследуется, что подтверждено статьями [44-47]. Например,

сравнивая кремний и фуллерен, замечено различие во времени фотоотклика, это значение менее десятков нс.

Производные фуллерена C₆₀ в основном делятся на две категории. Одна из них — химически модифицированные производные внутри фуллереновых каркасов, другая — химически модифицированные производные вне фуллереновых каркасов.

Проводятся исследования в программах моделирования DFT (перевод с англ. «Теория функционала плотности»), например, химические сдвиги производной C₆₀ [60]PCBM и их моделирование для сопоставления резонансов с соответствующими атомами углерода даёт экспериментальную информацию о локальных плотностях электронов на поверхности фуллерена и предоставляет новую информацию об электронной структуре [42].

Производная фуллерена - метил 4-[61-фенил,30Н-1,9-цикло(C₆₀-1h)[5,6]фуллерен-1,9-ил]бутаноат более широко известен как метиловый эфир фенил-C₆₁масляной кислоты или просто аббревиатурой PCBM [47]. Впервые о нем сообщили Хаммелен, Вудл и его коллеги в 1995 году, как об одном из шести примеров синтеза новых гомомостиковых и метаномостиковых циклоприсоединений к фуллерену C₆₀. Первоначально задуманный как аналог C₆₀ с более высокой растворимостью, он стал одной из наиболее важных молекул n-типа в органической электронике в качестве архетипического акцептора электронов, точнее молекулы, принимающей электроны в ходе окислительно-восстановительной реакции, в объёмных фотогальванических элементах с гетеропереходом и других приложениях в органической электронике, включая фотодетекторы, транзисторы и светоизлучающие диоды. PCBM в качестве акцептора электронов был обусловлен: его превосходным сродством к электрону, высокой подвижностью, согласованным уровнем энергии и пригодностью для процесса растворения [48].

В таблице 1 приведены: энергия поляризации P+, пороговое сродство к электрону в твёрдой фазе A_s, ширина запрещённой зоны E_g, молекулярная масса M, числовая плотность молекул N для PCBM и C₆₀.

Из этих данных мы также можем сделать вывод, что ширина запрещенной зоны E_g составляет 2,1 эВ для РСВМ и 2,0 эВ для С60 [49].

Таблица 1. Сравнение характеристик РСВМ и С60

	РСВМ	С60
p_+	1.21 eV	1.14 eV
A_s	3.9±0.1 eV	4.5±0.1 eV
E_g	2.1 eV	2.0 eV
M	910.90	720.67
N	$1.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$	$1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

Сходство этих значений, которые также перечислены в таблице I, можно понять, если принять во внимание, что как ВЗМО (высшая занятая молекулярная орбиталь, англ. HOMO), так и НСМО (низшая (свободная) вакантная молекулярная орбиталь, англ. LUMO) РСВМ возникают от С60 за счёт взаимодействия с замещающей группой в одинаковом количестве. Эта разница может быть в основном приписана энергии поляризации P_+ , которая является энергией стабилизации фотоионизированной молекулы за счёт электронной поляризации окружающих молекул.

В одной из работ приведены энергетические диаграммы интерфейсов РСВМ / Ag a, С60 / Ag 110 b и С60 / Ag 111. На этих интерфейсах формируются межфазные состояния, которые влияют на межфазную электронную структуру. Уровень вакуума (VL) повышается на границах раздела С60 / Ag из-за переноса электронов от Ag к С60. Разница в величине межфазных диполей можно отнести к разной величине переноса заряда с поверхности Ag 110 и Ag 111 на С60. С другой стороны, уровень VL снижается при РСВМ / Ag из-за переноса электронов от кислорода боковой цепи РСВМ к субстрату Ag [50].

Благодаря результатам работы учёных видим, что заместитель в производных С60 сильно влияет на электронную структуру интерфейсов катод/акцептор. Уровни ВЗМО и НСМО производных фуллерена соединений 1-3, определённые с помощью циклической вольтамперометрии и спектров

поглощения в ультрафиолетовой и видимой области, обобщены на рисунке 1 [51, 52].

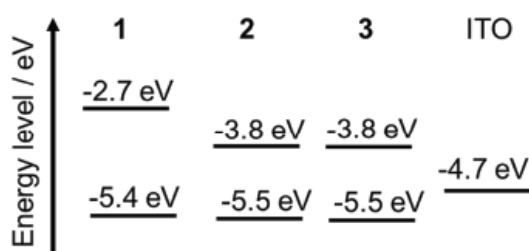


Рисунок 1. Уровни НОМО и LUMO соединений 1-3. Производного фторфенилтертиофена 1 с хиральной алкильной цепью, допированного производными фуллерена 2 и 3.

Уровни НСМО соединений 2 и 3 расположены ниже уровня 1, что указывает на возможность переноса фотовозбужденных электронов в НСМО соединения 2 или 3 на уровень НСМО соединения 2 или 3. Уровень ВЗМО 1 сравним с таковыми из соединений 2 и 3, что свидетельствует о лёгкой миграции фотогенерированных дырок на производных фуллерена 2 и 3 на ВЗМО 1 [53]. Фуллерены являются акцепторами электронов в композитных катализаторах. С одной стороны, они могут эффективно разделять индуцированные светом заряды и генерировать большое количество электронов [54]. С другой стороны, повторный контакт фотогенерированных электронов и дырок также подавляется [55,56 **Ошибка! Источник ссылки не найден.**].

1.1.1. Фотопроводимость, фотоэлектрические свойства.

Фотопроводимость — это увеличение электропроводности полупроводника под воздействием света. Фоторезистор и фототранзистор – это необходимые устройства для приёма и передачи информации световым пучком, для каждого активного вещества с реакцией на определённую длину волны излучения. Когда вещество поглощает свет то появляется энергия для электронов. С высокой энергией электрон получает возможность перейти с донорных уровней в зону проводимости в случае полупроводника n-типа, на уровень этой зоны влияет примесь. В случае полупроводников p-типа переход электронов происходит из

валентной зоны на акцепторные уровни. Фотопроводимость бывает либо примесная, либо электронами, либо дырками. Провели исследования с использованием фуллерена и света. Замечено C₆₀ возбуждается из E₀ энергии в мало длительное состояние, называемое синглетное возбуждённое состояние. Как говорилось выше, время этого перехода менее десятка нс. Затем быстро из одиночного состояния в более низкое триплетное состояние через интеркомбинационную связь. Триплет C₆₀ имеет очень большое время жизни (> 40 мкс). Возбуждаемый видимым светом C₆₀ становится хорошим акцептором электронов, и его способность принимать электроны значительно повышается, и он может принимать до 6 электронов. Следовательно, фуллереновые углеродные наноматериалы могут помогать в фотоиндуцированном разделении зарядов. В некоторых случаях усиливать производство фотогенерированных электронов и дырок [55,57]. Одной из движущих сил в этом объёмном фотогальваническом эффекте является электрическое поле, создаваемое спонтанной поляризацией сегнетоэлектриков. Рассмотрим этот момент, как локальное электрическое поле, образующееся на границе раздела при обычном фотогальваническом эффекте на основе перехода. С другой стороны, объёмный фотоэлектрический эффект весьма ограничен в органических материалах. В работе Син и его коллег представлен мультиаддуктированный фуллереновый экстрактор электронов, гексакис [ди(этоксикарбонил)метано]-C₆₀, который позволяет улучшить как фотоэлектрические характеристики, так и стабильность полимера за счёт улучшения экстракции электронов [31]. По результатам экспериментов Камате и его команды был сделан вывод, что C₆₀ играет роль акцептора и переносчика электронов в фотокаталитическом процессе, помогая улучшить подвижность электронов [58]. В этой системе потенциал зоны проводимости диоксида титана был более отрицательным. Ямада и его коллеги в своих результатах значения фототока получили порядка нА·см⁻² при освещении УФ-светом с интенсивностью 10 мВт·см⁻². Они обратили внимание на расчёт внешней квантовой эффективности, значение оказалось менее 0,5 % [59].

Сильная корреляция между сродством к электрону фуллерена и его способностью стабилизировать донорный полимер ОПВ в отношении фотообесцвечивания наблюдалась здесь для ряда фторированных полимеров и перфторалкилфуллеренов с уровнями НСМО, значительно более глубокими, чем у традиционных фуллеренов. Действительно, полимеры, функционализированные перфторфенильными боковыми цепями, смешанные с сильно восстанавливающими фуллеренами, функционализированными 8 группами CF_3 , привели к заметному улучшению фотостабильности донорного полимера более, чем в 150 раз. Результаты показывают, что не только сродство фуллерена к электрону играет важную роль в повышении фотостабильности, но и смешиваемость фуллерена с донором также влияет на фотостабильность. Результаты также предполагают, что существует баланс между стратегиями, способствующими стабильности активного слоя, и стратегиями, способствующими фотопроводимости [51].

В литературе описано, что наноконпозиты фуллерен-полупроводник могут быть быстро получены прямым гибридным методом. Основной недостаток заключается в том, что связь между фуллеренами и неорганическими полупроводниками слишком проста и структурно неустойчива, что приводит к не очень стабильному каталитическому эффекту. Бай и др. синтезировали наноконпозиты полигидроксифуллерена (ПГФ) и TiO_2 путём физического смешивания двух компонентов в водной суспензии [50,57].

Когда фуллерен смешивается с другими катализаторами и прикрепляется к его поверхности, он действует как донор электронов. Следовательно, он участвует в фотохимическом процессе поверхности фотокатализатора и сенсibiliзирует фотокатализатор (увеличивает чувствительность). Благодаря своим хорошим светопоглощающим свойствам композитный катализатор обладал хорошей фотокаталитической активностью, т.е. катализатор имел хорошую способность создавать пары электрон-дырка, которые генерируют свободные радикалы (неспаренные электроны), способные вступать во вторичные реакции [55,56].

Предполагается, что использование перфторалкилфуллереновых акцепторов с очень глубокими НСМО может быть жизнеспособной стратегией для получения фотостабильных активных слоёв для оптических устройств при условии, что донорный материал и перфторалкилфуллерен достаточно смешиваются и сохраняют эффективную морфологию. Литературные стратегии воздействия и улучшения морфологии смесей в активных слоях традиционных фото компонентов обычно включают отжиг в парах растворителя и использование различных добавок и агентов совместимости [51]. Ещё одной успешной стратегией влияния на морфологию было включение в полимер добавок, функционализированных боковой цепью. Авторы предположили, что фторированные ароматические фрагменты сильно взаимодействуют с фуллереном, и даже ввели диполь на границе полимер-фуллерен, что снизило скорость бимолекулярной рекомбинации в устройстве [51,38].

Проверяли фотостабильность неинкапсулированных пленок чистых полимеров и их смесей измеряли на столе, на воздухе, при свете белых вольфрамовых галогенных ламп. Спектры всех полимерных систем со временем смещались в синюю сторону по мере деградации полимера, что указывает на потерю сопряжения в основной цепи полимера и уменьшение длины хромофора. После полного обесцвечивания полимера спектры смеси напоминали спектры чистого фуллерена, поскольку фуллерены были более устойчивы к фотоокислению [51,60].

C₆₀ быстро принимает электроны и переносит их на свою поверхность для адсорбции кислорода с образованием супероксидных радикалов, которые, в свою очередь, окисляют загрязняющие вещества. Добавление фуллеренов может эффективно замедлить скорость контакта электронов и дырок, улучшить время выживания фотогенерированных электронов и повысить эффективность деградации. Чай и др. [61] приготовили модифицированный фуллереном композит C₃N₄ (C₆₀/C₃N₄) методом адсорбции, который обладал сенсационной реакционной способностью.

Когда фуллерены комбинируются с полупроводниковыми материалами, фуллерен действует как донор электронов после возбуждения светом, реализует транспорт электронов к полупроводниковым материалам, а также усиливает эффект площади поверхности фуллеренов из-за своей фоточувствительности. Например, Сонг и др. [62] успешно приготовили композитные наноструктурированные фотокатализаторы C₆₀ и Cr_{2-x}Fe_xO₃ с помощью простого процесса абсорбции и использовали его для фотокаталитического производства H₂. Результаты показали, что фотоэлектроны достигают высокой подвижности на границах C₆₀ и Cr_{2-x}Fe_xO₃, что обусловлено сильным взаимодействием этого композиционного катализатора с внутренним d сопряженной трехмерной π-системы. После того, как композитный фотокатализатор был синтезирован с помощью C₆₀, интенсивность поглощения света композитным катализатором, содержащим 3% C₆₀, была наибольшей. Часто полимеры представлены смесями компонентов с разным числом повторяющихся звеньев и молекулярными массами. Как абсолютная молекулярная масса мягких компонентов, так и их соотношения могут значительно варьироваться от образца к образцу, что часто приводит к плохой воспроизводимости свойств устройств. Сопряжённые олигомерные молекулы представляют собой индивидуальные соединения с полностью определёнными молекулярными составами, структурами и свойствами, которые являются первым преимуществом. Именно поэтому растёт интерес к применению таких системных электронодонорных материалов в органических фотоэлектрических устройствах [63].

Квиньон Дай и др. исследовали светочувствительные характеристики Ag-C₆₀ фото устройства [39]. Экспериментально замечено влияние длины волны на фотопроводимость материала. В этой работе использовали лазер с волной 365 нм. Однако это не единственный параметр влияющий на ток, так, есть зависимость от мощности излучения. Для объяснения различия фототока при использовании не одной длины волны излучения, прибегают к пониманию свойства самого материала. А источниками явления аномальных характеристик фототока является не длина волны, а отчётливое оптоэлектронное свойство самой плёнки C₆₀.

Фоточувствительность (R) — важный параметр фотоустройств, который выражается следующим образом:

$$R = \frac{I_{\Phi}}{P_{\text{оптич}}} = \frac{I_{\text{облуч}} - I_{\text{темн}}}{P_{\text{падающ}} \cdot A} \quad (1)$$

где $I_{\text{облуч}}$ — ток при освещении, I_{Φ} — фототок, равный разнице между $I_{\text{облуч}}$ и $I_{\text{темн}}$. $P_{\text{оптич}}$ — мощность падающего света на устройство, $P_{\text{падающ}}$ — сила падающего света, A — эффективная облучаемая площадь устройства.

Максимальная чувствительность 8,31 А/Вт была получена при освещении с длиной волны 365 нм. Так же было измерена плотность мощности падающего света, в данной работе оно составило чуть менее 0,9 мВт/см². При эксперименте с уменьшением длины волны излучения замечено уменьшение чувствительности до отрицательной единицы А/Вт. А длина волны при этом составила почти 800 нм что на границе видимого излучения. Чувствительность увеличивается с уменьшением длины волны именно для фуллерена в экспериментах Квиньон Дай и др. Они объясняют это эффективным и многочисленным возбуждением электронов из-за высокой энергии фотонов. В изготовленных образцах наблюдается отрицательная фоточувствительность в определённом диапазоне волн от 532 до 780 нм из-за слабого поглощения плёнок С60 в диапазоне, в котором механизм отрицательного фототока занимает доминирующее положение. Как и ожидалось, наблюдается уменьшение R с интенсивностью падающего света, что объясняется проводимостью тока, ограниченной захваченным зарядом, при высоких концентрациях носителей заряда, экситон-экситонным гашением при высоких плотностях экситонов и аномальными характеристиками фототока в плёнках С60 [39].

$$I_{\text{рс}} = V_{\text{си}} \frac{\partial G}{\partial n} \Delta n = \left[V_{\text{си}} \frac{\partial G}{\partial n} \frac{D\tau}{e} \right] e \frac{P}{\hbar\omega} \alpha(\hbar\omega), \quad (2)$$

где P — мощность излучения, G — электропроводность, D — вероятность фотопреобразования (вероятность генерации несвязанного носителя заряда при поглощении фотона), n — количество носителей заряда, τ — время жизни фотоносителя, e — заряд электрона, α — коэффициент поглощения [64].

В одной из работ протестировали несколько структур устройств, чтобы понять происхождение работы фототранзисторных устройств. Сообщается, что значения $I_{\text{и}}$ увеличиваются в УФ-свете из-за прямого создания фотоносителя (дырки) в полимере [65]. Эти результаты позволяют предположить, что наблюдаемый эффект памяти реализуется комбинацией фотоактивного диэлектрика и слоёв поли(перфторалкенилвиниловый эфир)а (СУТОР). В связи с этим возможны два возможных механизма работы памяти органических полевых транзисторов (ОПТ, англ. OFET). Одним из них является выравнивание постоянного диполя в двойных затворных диэлектриках СУТОР и/или DPA-СМ (дифениламинофенил-3-этоксикарбонилкумарин): РММА (полиметилметакрилат), а другим - захват заряда в затворных диэлектриках. В настоящей работе фотоиндуцированная дипольная поляризация не была реализована при измерении вольт-фарадной ёмкости той же структуры устройства, поскольку использовалось гораздо более низкое молярное соотношение DPA-СМ (1:10). Таким образом, исключалась возможность механизма работы ОПТ с памятью, связанного с юстировкой постоянного диполя подзатворного изолятора. В качестве альтернативы, что касается механизма работы за счёт захвата заряда, были исследованы изменения проводимости диэлектриков затвора с облучением УФ-светом и без него. Кривые плотность тока-напряжение ($D_{\text{ж}}=V$) плёнки DPA-СМ:РММА, помещённой между электродами из оксида индия-олова (ИТО) и Au, в темноте и при облучении УФ светом. В темноте ток был ниже предельного значения нашей системы измерений. При фотооблучении симметричные кривые $J-V$ и линейная зависимость тока от электрического поля позволяют предположить, что внутри плёнки создавались фотоносители. Это подтверждает, что слой DPA-СМ:РММА действует как источник заряда при программировании и согласуется с тем фактом, что возбуждённые состояния DPA-СМ, созданные под действием УФ-света, становятся стабильными. Состояние с разделённым зарядом, которое легко генерирует свободные носители под действием внешнего электрического поля [66]. Кроме того, отрицательное смещение к электроду затвора, приводящее к сдвигу кривых V_3-I_C в положительную сторону указывает на то, что происходит захват

электронов в диэлектрике затвора [67]. В качестве альтернативы, поскольку СУТОР демонстрирует превосходные электрические свойства с чрезвычайно высокой плотностью поверхностного заряда [68], захват электронов на поверхности СУТОР был бы возможен для наблюдаемого эффекта памяти. Чтобы дополнительно подтвердить эту гипотезу, они рассчитали плотность захваченных электронов (N_S) по величине $\Delta V_{\text{ПОР}}$, используя следующее уравнение: $N_S = C_i \cdot \Delta V_{\text{ПОР}}$. N_S , из него следует, что увеличивается плотность захваченных электронов с увеличением импульсов напряжения затвора и она равна $1,5 \text{ мКл} \cdot \text{м}^{-2}$ [68].

Исходя из этих соображений, в статье предлагают модель работы фототранзисторной памяти на рис. 2. Для программирования устройства электрод затвора был смещён отрицательно под действием УФ-облучения, а электроды исток-сток были заземлены. В этом случае фотогенерированные электроны легко достигали поверхности СУТОР благодаря высокой проводимости (σ_H) в диэлектрическом слое, а затем блокировали поверхность СУТОР. Электроны на поверхности СУТОР индуцируют скопление дырок в области канала пентаценового слоя. При выключении света проводимость диэлектрического слоя падала до низкого значения (σ_L).

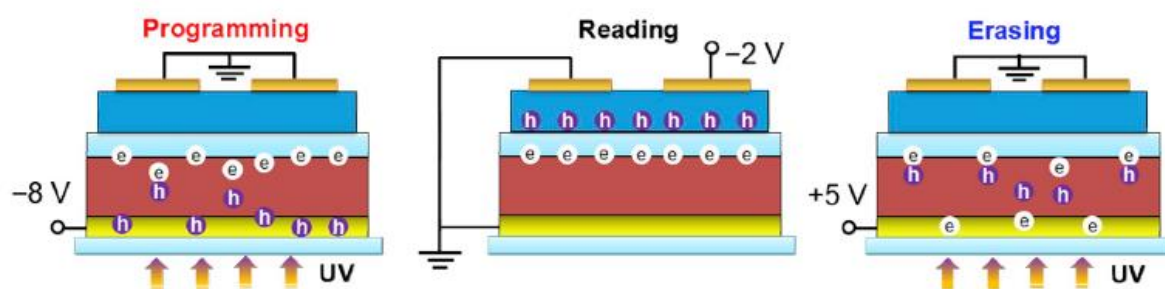


Рисунок 2. Механизм работы органических энергонезависимых фототранзисторных устройств для процессов программирования (слева), чтения во включённом состоянии (в центре) и стирания (справа).

Эта проводимость изменилась примерно на три порядка при смещении 8 В, что приводит к тому, что электроны остаются захваченными на границе раздела диэлектрик/слои СУТОР даже без смещения затвора. Сохранённые данные

считывались путём подачи низкого напряжения ($=2$ В) на электроды стока и истока. Для стирания данных диэлектрический слой DPA–СМ:РММА возвращали в состояние σ_n фотооблучением. Захваченные электроны удалялись и/или нейтрализовались фотогенерируемыми положительными зарядами при положительном смещении затвора [65].

Подводя итог работе предшественников, исследователи полностью объяснили эффект светочувствительности фуллеренов. Общие процессы этого действия таковы: электроны на высшей занятой орбите фуллеренов сначала возбуждаются светом на низшую незанятую орбиту фуллеренов, а затем фотогенерированные электроны в фуллерене переносятся и внедряются в тонкий пограничный слой фуллерена и полупроводникового материала. Наконец, реакция восстановления завершается на поверхности полупроводника, чтобы он мог выполнять свою функцию донора электронов.

Проведены эксперименты и теоретические расчёты, показывающие, что фотопоглотитель с хорошей характеристикой имеет ширину запрещённой зоны в диапазоне от 1,65 до 2,0 эВ. К тому же коэффициент поглощения на 10^5 см⁻¹ выше 2,0 эВ [69]. Высокая подвижность электронов $260 \text{ \AA}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и время жизни носителей заряда 1,5 нс, это хорошие свойства для фотопоглотителя. У некоторых фотопоглотителей есть недостаток, такой как при поглощении фотонов вместо генерации свободных фотоэлектронов и дырок генерируются экситоны. А у экситона высокая энергия связи (160–180 мэВ), сопоставимая с полимерами (около 350 мэВ). Необходимо применять вещество способное эффективно разделять экситоны (аналогично стратегии, используемой для полимерных солнечных элементов). Высокие межфазные поверхности донор/акцептор эффективно способствует диссоциации экситонов и переносу свободных зарядов. Авторами предложен возможный механизм работы устройства в соответствии с энергетической диаграммой устройства экситон генерируется при поглощении фотона слоем, генерируемый экситон диффундирует к границе раздела BiI₃/PCBM и диссоциирует за счёт встроенного электрического поля между BiI₃ и PCBM. Сгенерированные свободные электроны переходят в фазу PCBM, затем во

внешнюю цепь, в то время как свободные дырки переходят в фазу Vi_3 и притягиваются к слою поли(3,4-этилендиокситиофен)а-поли(стиролсульфонат)а (PEDOT-PSS), затем во внешнюю цепь [48].

В последние годы исследователи оптоэлектроники хорошо изучили органические фототранзисторы с целью заменить обычные неорганические фотодетекторы этими недорогими устройствами. Выходной ток фототранзистора зависит не только от электрического поля, приложенного к его выводу затвора, но и от интенсивности света, освещаемого над ним. В [70,71] были разработаны органические фототранзисторы, основным материалом этих электронных компонентов являлись низкомолекулярные органические полупроводники. В [72,73,74] были реализованы органические фототранзисторы с применением органических материалов с разной химической структурой. Однако отдельные плёнки в структурах - это шаг исследований, применяют смеси полимеров и органических полупроводников с низким молекулярным весом, поскольку ожидается, что фототранзисторы на основе смесей будут демонстрировать лучшую светочувствительность и чувствительность, Марьянович и другие [75,76] продемонстрировали первый органический фототранзистор, использующий смесь полимеров (MDMO-PPV) и фуллеренов (PCBM) в качестве активного слоя с прозрачными диэлектриками затвора. Хуанг и другие [77] разработали органический фототранзистор, использующий смесь P3HT и F8BT в качестве активного слоя. В [78] получили органический фототранзистор с использованием композита поли (3-гексилтиофена) и наночастиц TiO_2 и предположили, что светочувствительность устройства зависит не только от концентрации наночастиц TiO_2 , но также от длины волны падающего света и напряжения между стоком и электродами источника [79].

1.1.2. Фуллерен как активный слой в полевых транзисторах

За последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс в области органических полевых транзисторов из-за их различных применений, включая гибкие дисплеи, интегральные схемы и датчики [14,19,80,81]. В статье

представлены кривые выходной характеристики (графики зависимости тока исток-сток ($I_{ис}$) от напряжения исток-сток ($V_{ис}$)) для органических тонкопленочных полевых транзисторов (ОПТ, англ. OTFT) с электродами из Au (исток)–Au (сток) с облучением и без. Исследованы разные виды концентраций NB-ant-THT:PCBM в активном слое составляла 1:1 (мас.%), так же 1:4 (мас.%). Мы наблюдали, что $I_{си}$ варьировались как в n-канальном, так и в p-канальном режимах, т. е. контролировались положительным и отрицательным смещением затвора (V_3) в условиях тёмного и светлого облучения, что ясно указывает на амбиполярный транспорт поведение. Уровни тока обоих ОПТ были увеличены за счёт освещения. По мере увеличения концентрации PCBM 1:4 мас.%) амбиполярный ток увеличивался, и амбиполярный эффект становился очевидным.

Подвижность носителей заряда ОПТ можно рассчитать с помощью следующего уравнения в области насыщения тока $I_{си}$ [82]:

$$I_{си} = (W/2L) \cdot C_S \cdot \mu \cdot (V_3 - V_{порог})^2 \quad (1)$$

где W и L — ширина и длина канала, I_C — ток стока, C_S — емкость на единицу площади в диэлектрическом слое, $V_{порог}$ — пороговое напряжение [80], V_3 — напряжение затвора, μ — подвижность носителей заряда [81]. Данная формула так же применялась в работах [83].

Подвижности дырок и электронов OTFT с использованием композитов NB-ant-THT:PCBM были построены для различных концентраций PCBM в условиях тёмного и светлого облучения. В темных условиях с увеличением концентрации PCBM измеренная подвижность дырок постепенно уменьшалась примерно в 38 раз с $5,59 \times 10^{-6}$ до $1,46 \times 10^{-7}$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а подвижность электронов увеличивалась примерно в 72 раза с $1,07 \times 10^{-6}$ до $7,67 \times 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. В условиях светового облучения измеренная подвижность дырок уменьшилась в 8 раз с $1,57 \cdot 10^{-5}$ до $1,94 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а подвижность электронов показала относительно небольшой рост примерно в 6 раз, с $1,16 \cdot 10^{-5}$ до $7,94 \cdot 10^{-5}$ $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при увеличении концентрации PCBM. Измеренные значения в условиях светового облучения были относительно больше, чем значения, измеренные в условиях темноты [13,79].

В научных работах указываются помимо мобильности, есть ещё один важный параметр, который важен для полевых транзисторов (FET) это отношение $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$, которое представляет собой отношение между током в состоянии «ВКЛ», когда применяется смещение, и в состоянии «ВЫКЛ», когда на полевой транзистор не подаётся смещение. Отношение $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$ связано с шириной запрещённой зоны. Когда образуется запрещённая зона, обычно это приводит к увеличению отношения $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$, но не к тому же масштабу, что и современные МОП-транзисторы ($I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}} \sim 10^7$) [84].

В общем, линейная подвижность (1) и пороговое напряжение ($V_{\text{ПОР}}$) OFET могут быть извлечены из характеристик линейной передачи по вольтамперным характеристикам на основе следующего уравнения:

$$I_{\text{СИ}} = \frac{W}{L} \mu C_i \left(V_3 - V_{\text{ПОР}} - \frac{V_{\text{СИ}}}{2} \right) V_{\text{СИ}}, \quad (2)$$

где C_i — ёмкость на единицу площади. В результате в этих FG-OFET были получены близкие значения $1,3-3,1 \cdot 10^2 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Значения DVT памяти FG-OFET, определённые как разница $V_{\text{ПОР}}$ как в состояниях 1, так и в 0, суммированы на рис. 3 (b) в зависимости от толщины слоёв С60 / ТТС [85].

В работе [51] подвижность электронов в S1, S2 и S3 была изучена с использованием модели ограниченного тока пространственного заряда (SCLC), где S3 показывает в 18 раз более высокую подвижность, чем наиболее используемый акцептор РВ61ВМ [79].

Когда построены вольтамперные характеристики, мы можем применить уравнения для расчётов [86], например: $m = g_m \cdot L / W \cdot V_{\text{СИ}} \cdot C_{\text{ок}}$ (1) где m — подвижность, g_m — крутизна, $C_{\text{ок}}$ — ёмкость SiO_2 , а W и L — ширина и длина канала соответственно, $I_{\text{ВКЛ}}$ отношения $I_{\text{ВЫКЛ}}$ и подвижности электронов и дырок были рассчитаны для каждого устройства. Средние подвижности электронов и дырок гелей под названием S0eS3 в зависимости от общего процента легирования. Было обнаружено, что подвижности электронов и дырок усиливаются при увеличении общего легирования до 1 ат.% (для S2) до максимума $9000 \pm 3000 \text{ см}^2/\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $6000 \pm 2600 \text{ см}^2/\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ соответственно в результате увеличения

сопряжение и концентрация носителей заряда. Наблюдалось уменьшение подвижностей для S3 в результате увеличения рассеяния заряженных примесей [87]. Точно так же гели S0eS3 имеют высокое отношение $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$, где S0 демонстрирует самое низкое $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$ ($8E+3 \pm 11E+3$), а S2 демонстрирует самое высокое $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$ ($9,7E+5 \pm 9,7E+5$). Уменьшение $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$ для S3 происходит из-за случайных токов в состоянии «ВЫКЛ» из-за высоких концентраций носителей заряда [84].

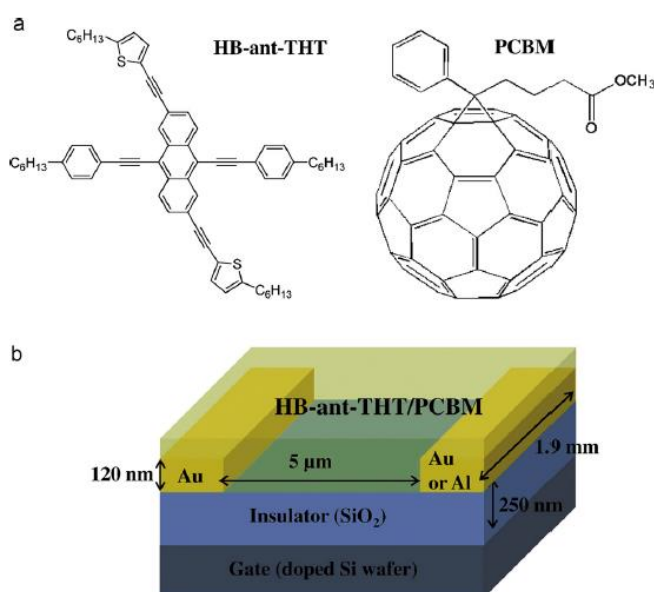


Рисунок 3. (а) Схематическая химическая структура молекул NB-ant-THT и PCBM. (б) Принципиальная схема устройств OTFT с электродами Au-Au или Au-Al.

В этом исследовании фоточувствительные амбиполярные транспортные характеристики были измерены для двух OTFT с электродами Au-Au и Au-Al с использованием различных концентраций композитов р-типа NB-ant-THT и PCBM n-типа. В OTFT с Au-Au-электродом наблюдались амбиполярные транспортные свойства и увеличивался фототок. Кроме того, OTFT с электродом Au-Al показал слабые фотоэлектрические характеристики, которые были улучшены за счёт увеличения концентрации PCBM n-типа [13].

Продемонстрирована высокостабильная органическая фототранзисторная память с управляемой проводимостью затворного диэлектрика. Эффект памяти возникает из-за фотоэлектронов, хранящихся на границе раздела DPA-СМ:PMMA

диэлектрик/СУТОР за счёт внешних электрических полей. Диэлектрический слой затвора DPA–СМ:РММА функционирует как источник заряда или проводник в ультрафиолетовом свете и изолятор в темноте соответственно. Эта бифункциональность диэлектрического слоя обеспечивает работу при низком напряжении и отличную стабильность устройства. Когда $V_3 = 8$ В применяется под воздействием УФ-излучения, электроны генерируются и впоследствии захватываются промежуточным интерфейсом между СУТОР и DPA-СМ:РММА. Захваченные фотоэлектроны модулируют накопление дополнительных дырок в канале пентаценового транзистора, что приводит к сдвигу $V_{\text{ПОР}}$ от 5,8 до 6,2 В. Захваченные фотоэлектроны удаляются из межфазных ловушек за счёт приложения положительного напряжения $V_3 = 5$ В под УФ-облучением, что приводит к изменению $V_{\text{ПОР}}$, которое полностью возвращается к исходному значению. Настраиваемый $V_{\text{ПОР}}$ позволяет использовать устройство как энергонезависимую память. Наблюдаемые характеристики памяти, коэффициент включения/выключения до $\sim 10^5$ при времени удерживания 2×10^6 с и надёжность при более чем 10^3 циклах тестирования программирования/стирания были превосходными. Предложенная нами фототранзисторная память станет прорывом в создании органической высокостабильной энергонезависимой памяти с низким энергопотреблением [65].

PCBM / Ag является идеальным интерфейсом катод / акцептор для ОПТ, потому что последовательность осаждения интерфейса, которая влияет на электронную структуру интерфейсов органика/металл, противоположна фактическим ОПТ. Было обнаружено, что уровень вакуума понижается с толщиной PCBM на границе раздела, в то время как (VL) повышается на границах раздела C60 / Ag. Спектры показали, что смещение VL вниз в основном вызвано переносом электронов. От кислорода боковой цепи PCBM до субстрата Ag на границе раздела. Эта работа показывает, что боковая цепь PCBM сильно влияет на электронную структуру интерфейса PCBM / металл [52].

1.2. Электрофизические свойства полианилина

Эпоха полимеров с собственной проводимостью началась с изобретением полиацетилена в 1958 году. Однако полианилин, который обычно называют ПАНИ или PANI, привлёк гораздо больше внимания исследователей, поскольку он является более дешёвым мономером по сравнению с полиацетиленом и лёгкостью его синтеза [88]. Хотя исследования Алана Г. МакДиармида, Хидэки Ширакавы и Алана Дж. Хигера внесли весомый вклад в фундамент полимеров с высокой электропроводностью. Мировое сообщество оценило вклад Нобелевской премией в 2000 году. Самым первым применением была краска, а в дальнейшем антикоррозионное покрытие. Однако полимеры начали исследовать до применения их в электронике. Полианилин был впервые получен при электролизе сульфата анилина, его ещё называют (АС) с приставочным названием «голубое вещество». Синтезировал его доктор Генри Летби, профессор колледжа Лондонского госпиталя, ещё он заметил изменение свойства материала обесцвечивание. Первым применение полианилина пришлось для окрашивания тканей, в то время его часто использовали для тёмного окраса. Естественным было продолжение исследования применения полианилина в других областях жизни человека. Замечено как в случае с полупроводниками кремния легирование материала улучшает электроактивные характеристики, например, легирующий агент кислота [89,90]. Плохая растворимость ПАНИ связана с наличием сильно сопряженной π -электронной структуры и высокой жёсткостью молекулярного остова ПАНИ. Таким образом, были протестированы два метода улучшения его технологичности и растворимости. Во-первых, в белке PANI используются функциональные протонные кислоты. Во-вторых, для улучшения свойств используются альтернативные производные ПАНИ [91]. В ходе экспериментов предприняты попытки дедопировать полианилин с применением основания, что привело к уменьшению электропроводности. Поэтому для электроники актуально исследование точного легирования либо дедопирования полианилина для управления его электрическими и электрохимическими свойствами. В научных

работах встречается часто наноструктуры в виде полианилиновых нанотрубок и микроструктур для электронных компонентов [92]. Примечательно хорошие окислительно-восстановительные реакции полианилина благодаря чему встречаются статьи, где он применяется в суперконденсаторах. Применение в датчиках как вредных так и нейтральных газов [93,94]. На полианилине создают энергетические элементы в виде электрохимического источника тока как аккумуляторные батареи [95,96,97]. Применение защиты от электромагнитных помех связано с частотно-зависимой проводимостью ПАНИ [98]. Более того, структуры ПАНИ также могут быть настроены в широком диапазоне форм, размеров и кристаллических структур [99,100]. Узнаем общий обзор структур, свойств и их взаимосвязей.

ПАНИ получают в одной из трёх форм совершенного окисления при полимеризации мономера анилина: (а) лейкомеральдин, (б) эмеральдин (соль/основание) [101] и (в) пернигранилин. PANI присутствует в двух различных формах: (i) полностью восстановленная форма, которая содержит только бензоидные кольца, и (ii) полностью окисленная форма, содержащая бензоидное и хиноноидное кольца в качестве повторяющихся единиц [88]. В 1997 г. MacDiarmid впервые предложил разные формы чистого ПАНИ [102]: полностью восстановленный лейкомералдин ($x = 0$), частично окисленный изумруд ($x = 0,5$) и полностью окисленный перинграниллин ($x = 1$).

Если говорить по полианилине, то заметим различия в проводимости каждого синтезированного производного. За время исследований полианилина накопилось достаточно знаний о вариантах классов производных полианилина, выделяют лейкоэмералдин – бесцветное вещество с полосой поглощения при 340 нм (в N-метилпирролидоне) [103]. Химики заметили низкое влияние окисления на данную производную из-за присутствия в химической структуре бензольных и аминогрупп. Если хотят добиться проводимости то применяют кислую среду и получится, что лейкоэмералдин превратится в соль эмеральдина, это называют легированием дырок. Легирование полианилина достигают путём протонирования эмеральдинового основания органическими и неорганическими кислотами. Что

происходит при протонировании?! Для полианилина это значит взаимодействие протонов с атомами азота. Образуются высокомолекулярные вещества с большим количеством положительных зарядов. Благодаря теории отталкивания электронных пар валентной оболочки говорят о «распаривании» этой пары для атома азота. Из-за накапливания энергии системой молекулы происходит перераспределение электронной e -плотности. Замечено наличие спектров поглощения и испускания в видимой и УФ-областях для не поделённых пар электронов, а для нашего случая увеличение проводимости вещества. Экспериментально замечено резкое увеличение проводимости под влиянием протонирования только для полианилина. Есть различия при рассмотрении перераспределении катион-радикалов одной молекулы и группы молекул. Для этого необходимо создать полимеризацию полианилина либо благодаря кислоте, где произойдёт появление катиона радикалов и образование цепочек с одной ориентацией. В таком виде происходит присоединение протона с атомом углерода и образование катиона в хвосте молекулы, он в свою очередь оттягивает на себя электроны двойной связи в этом и заключается перенос π -электронов. Из экспериментов увидели увеличение проводимости полианилина до сотен и тысяч $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$ [104].

Во многих приложениях устройств ПАНИ изготовление электронных устройств становится возможным за счёт модификации проводимости полимера за счёт кислотного легирования изумрудной основной формы ПАНИ. Сообщается, что уровень легирования – и, следовательно, достигаемая проводимость – сильно зависит от типа и концентрации используемой кислоты, времени легирования и используемого метода легирования, как описано Ле и его коллегами [99]. Перечисленные методы легирования включают химическое, электрохимическое, неокислительно-восстановительное легирование и легирование с помощью инъекции заряда. Воспроизводимость допинга в химический прекурсор синтетическими путями является функцией сложных эмпирических процессов. Оно ещё не достигло полностью теоретической, прогностической фазы.

В этом отличие от легирования неорганических полупроводников, где с помощью данного метода легирования можно довольно точно предсказать плотность легирующей примеси и результирующие электронные свойства полупроводника. При изготовлении электронных устройств общим требованием является введение легирующих примесей в точные, выбранные области тонких плёночных слоёв. Ионная имплантация, «рабочая лошадка» полупроводниковой промышленности, предлагает относительные преимущества перед методами диффузии и дисперсии, поскольку можно контролировать распределение частиц легирующих ионов по глубине, изменяя или выбирая соответствующую энергию имплантации и флюенс имплантированных частиц [105,106]. Применительно к полимерным плёнкам, активные слои формируются под поверхностью полимера, поэтому менее восприимчивы к химически активным атомным частицам окружающей среды, таким как кислород, что улучшает стабильность [107,108]. Ионная имплантация приводит к разрыву химических связей и карбонизации, что приводит к изменению структурных, оптических и электрических свойств материала [109,110]. В данной работе представлены результаты ионно-лучевой модификации оптических и электрических свойств плёнок полианилина на основе эмеральдина (ЭБ-ПАНИ), полученных методом центрифугирования и имплантированных ионами Cu^+ с энергией 50 кэВ при различных флюенсах [106]. Полианилин исследуют для применения в виде положительных полимерных электродов в литиевых аккумуляторных батареях [96]. Исследуются плёнки полианилина для защиты от электромагнитных волн, где плёнки ослабляют некоторые процессы волны поглощением и обсуждаются композиты с полианилином [111].

1.2.1. Фотопроводимость производных полианилина

В качестве основного кандидата, ПАНИ обладает рядом уникальных особенностей, по сравнению с другими проводящими полимерами, такими как полиэтилен, полипиррол, полифенилен, полифениленвинилен и полистирол. ПАНИ обладает хорошей термостойкостью, поэтому его легко получить

химическими и электрохимическими методами в различных органических растворителях или даже в водных средах [112,113]. Кроме того, производство полианилина включает доступные технологии, а их цена ниже. Многие исследования подтверждают устойчивость производных полианилина к воздействию окружающей среды. Также чувствительность к магнитному воздействию и реакции на фотовозбуждение. Наличие фото отклика послужило исследованием для их применения в фото электронных компонентах. Из-за влияния облучения на свойства плёнок полианилина исследуются фоторезисторы и фототранзисторы на их основе [114,115,116]. Электрохимические осаждённые плёнки полианилинов улучшают оптоэлектрические свойства солнечных ячеек [97,117]. Был синтезирован полианилин методом химической окислительной полимеризации в присутствии избытка HCl и использован для улучшения характеристик органических светоизлучающих диодов, где плёнка увеличила инжекцию дырок из ITO в слой транспорты дырок. Кроме того, полианилин оказался с меньшей шероховатостью и высокой прозрачностью/проводимостью, что в свою очередь привело к более низкому напряжению и повышению эффективности работы диода [118].

ПАНИ и его формообразующие вещества могут быть преобразованы из изолирующего состояния в проводящий материал. Методы легирования включают легирование химических веществ группами с переносом заряда, легирование электрохимических веществ протонной кислотой и легирование путём введения заряда в границу раздела металл/полупроводник полимер [119-121]. Есть нюанс у дополнительных полимеров с π -связью, применение чистого ПАНИ может быть весьма узким из-за их обработки и плохой растворимости [122].

Для полианилинов свойственно фотолюминесценция оптически активных локализованных состояний и сильную эмиссию. Об этом свидетельствует переход $\pi^* \rightarrow \text{PB}$ и спектральные линии $\text{PB}^* \rightarrow \text{PB}$. Оптическое поглощение и фотолюминесценцию от ближнего инфракрасного до ближнего ультрафиолетового оптического диапазона, где при синем и ультрафиолетовом возбуждении наблюдается зависимость от интенсивности возбуждения. Для более высоких

возбуждений, отрицательная фотопроводимость наблюдается при освещении с длиной волны 442 нм, и этот эффект также отражается на возвращении к темновому току. Измерения фотопроводимости показывают признаки, связанные с поглощением локализованных состояний в работе [123].

В статье [124] рассчитаны подвижности носителей заряда для полианилина электрические характеристики OFET на основе решётки проявляли свойства р-канала с насыщенной подвижностью дырок и пороговым напряжением $\sim 9,5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и $\sim -1,72 \text{ В}$ соответственно.

Рядом с полианилином есть полииндол, его можно получить применяя основу полианилина. У полииндола имеются фоточувствительные свойства этому свидетельствуют спектры поглощения в области 200-300 нм. При этом значение проводимости $8 \text{ на } 10^8 \text{ См}$ [125].

Оптический отклик материала обычно рассчитывается с точки зрения оптической проводимости (σ), которую можно оценить по соотношению:

$$\sigma = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (3)$$

где α — коэффициент поглощения, n — показатель преломления, а c — скорость света [125].

Зависимость показателя преломления (n) от длины волны (λ) для образцов полииндола с различной (0,3-0,7 М) концентрацией FeCl_3 . Показатель преломления (n) рассчитывался по соотношению

$$n = \frac{1}{T_S} + \left(\frac{1}{T_S} - 1 \right)^{1/2} \quad (4)$$

где n — показатель преломления, а T_S — % коэффициент пропускания

Показатель преломления синтезированного материала уменьшается с увеличением энергии фотонов; это отражает то, что синтезированные полимерные образцы имеют нормальное дисперсионное поведение, силы электростатического притяжения мгновенного и индуцированного (наведённого) диполей электрически нейтральных атомов или молекул. Межатомное взаимодействие сопровождается

рекомбинацией атомов с образованием молекулы за исключением атомов инертных газов, которые находятся поодиночке. Для показателя преломления есть зависимость, она наблюдается во взаимодействии фотонов и электронов. При расчётах энергии фотона. Мы можем прогнозировать материал со свойствами необходимыми для оптических устройств. Преобразование энергий в материале зависит от внутренней энергии и фотонов. Это говорит о взаимосвязи показателя преломления с увеличением коэффициента поглощения и уменьшением пропускания.

Результаты в статье Н. С. Вадаткара говорят о том, что все сложные оптические параметры изменяются в зависимости от концентрации окислителя [125]. Оценённая энергия запрещённой зоны оптического излучения имеет значение для фотоэлектрической активности и имеет потенциал для применения в солнечных элементах и оптических устройствах.

1.2.2. Сенсорные свойства новых производных полианилина

Проводящие полимеры, такие как полианилин, полипиррол, полиацетилен и политиофен, образуют основной класс органических материалов с основной цепью π -сопряжённых полимерных цепей, содержащих альтернативные одинарные и двойные связи. Делокализация π -электронов в полимерной цепи придаёт особые электрические свойства [126]. Неотъемлемое свойство этих полимеров проводить электричество за счёт делокализации заряда принесло им название полимеров с внутренней проводимостью. Однако известно, что эти проводящие полимеры являются либо полупроводниками, либо проводниками в зависимости от того, как в них образуются электронные зоны.

На основе полианилинов создают так же полевые транзисторы [127]. OFET представляют собой интерфейсные устройства, в которых ток исток-сток протекает в первых нескольких монослоях над границей раздела диэлектрик/полупроводниковый полимер. Следовательно, диффузия аналитов в плёнку до тех пор, пока они не достигнут проводящего канала на границе раздела полупроводниковый полимер/диэлектрик, имеет решающее значение в процессе

считывания датчиков OFET. Диффузия молекул газа в каналный слой затруднена в непрерывных полупроводниковых плёнках, используемых в обычных OFET, что приводит к относительно низкому отклику и длительному времени отклика/восстановления. С этой целью были эффективно разработаны пористые структуры или ультратонкие плёнки, чтобы подвергать проводящий канал воздействию молекул аналита, таким образом, повышается реакция обнаружения газа датчиками OFET [128,129,130]. Интерес представляют ультратонкие, микроструктурные и непрерывные полупроводниковые плёнки, реализующие высокочувствительные газовые сенсоры без ущерба для пути перколяции для носителей заряда [83,131].

Полианилины широко изучаются исследователями, применение им ищут для различных приложений, таких как датчики газа, датчики влажности и биосенсоры [132,133]. Благодаря модификациям в своей структуре полимеры могут получить кроме углерода, также металлы и полуметаллы в итоге приобретая электронные свойства полупроводников/металлов. Постоянно улучшаются механическая прочность и химическая стабильность, рассматриваются расширения сферы применения полимеров [117,119].

Полианилин — в основном полупроводник p-типа, в статье образующий органический компонент гибрида ПАНИ/TaS₂ с псевдоорторомбической фазой, обладающий удивительным набором электрических, защитных свойств и чувствительный к газам. Такие органо-неорганические композиты нашли широкое применение в датчиках давления [134], суперконденсаторах [135], обесфторивании воды [136]. Среди них датчик влажности привлёк значительное внимание исследователей в связи с растущими требованиями к средам с контролируемой влажностью в промышленности и других местах [137].

Является актуальным измерение относительной влажности воздуха. Её обозначают буквами Rh. Высока необходимость измерения влажности при хранении продуктов питания, зерновых сельхоз культур, при создании тканей и бумаги. Действительно, из-за чрезвычайно высокой потребности в точном измерении и мониторинге влажности, датчики относительной влажности завоевали

огромную популярность среди всех химических датчиков. Хотя датчик относительной влажности в основном используется для контроля влажности, его также можно использовать в устройстве контроля дыхания, поскольку выдыхаемый воздух насыщен водой.

Система мониторинга дыхания является разновидностью персональных медицинских мониторов, которые могут быть использованы при рутинной проверке дыхательной деятельности неинвазивным методом для ранней диагностики некоторых серьезных проблем со здоровьем, таких как апноэ (вызванное временной остановкой дыхания), астма (вызванная закупоркой дыхательных путей слизью) и хроническая обструктивная болезнь лёгких (вызванная обструкцией воздушного потока из-за воспалительного заболевания лёгких) [138].

Вакуумноосажденные нанокристаллические полианилиновые тонкоплёночные сенсоры для обнаружения окиси углерода. Первыми для обнаружения токсичных газов, таких как угарный газ (CO), аммиак (NH₃) применялись материалы, такие как металл оксидные полупроводники. При создании газовых датчиков стремятся получать качественные устройства с высокой чувствительностью определённого газа, с отсутствием влияния других газов. В работе было показано создание нанокристаллов полианилинов с чувствительностью к CO и работающие при комнатной температуре длительное время. Легирование порошка полианилина объясняло его чувствительность и стабильность работы [137].

1.2.3. Взаимодействие плёнок полианилина с парами воды

Полианилин имеет в своей химической структуре атом азота. Также у полианилина обратимые окислительно-восстановительные реакции. В основном, в процессе окислительной химической полимеризации использование сильных окислителей, таких как персульфат аммония, приводит к образованию ПАНИ в двух основных формах; которые являются повторяющимися мономерами, а именно; восстановленная форма (eNHe) и окислительная форма (- N=). В структуре

полианилина видим несвязанную пару электронов. Участок с такой парой находится на атомах азота (N) как восстановленная, так и окислённые формы будут протонированы до: $\text{NH} \rightarrow \text{NH}^2 +$ и $\text{N} \rightarrow \text{NH}^+$

Механизм проводимости в ПАНИ осуществляется благодаря азоту и связи с водородом. Происходит перескок электронов из протонированной восстановленной формы (NH^{2+}) в протонированную окисленную форму (NH^+). Так как единица (NH^{2+}) не может потерять электрон без предварительной потери протона, то перескок электрона происходит условно с предварительным превращением протона. Самым сильным помощником для такого переноса протона в полимере является молекула воды. Подтверждение этому проводили эксперимент с ядерным магнитным резонансом, благодаря которому это увидели. А значит, адсорбция воды играет жизненно важную роль в изменении проводимости полимерного композита и, таким образом, поддерживает механизм определения влажности, за счёт прыжков электронов, которым способствует перенос протонов [132,133,138].

Для любого датчика характеристики отклика и восстановления очень важны для определения его эффективности. Характеристика отклик-восстановление для композита ПАНИ-ТаС₂-50%. Сначала образец выдерживали на сухом воздухе или при относительной влажности 11% и сразу переносили в камеру с относительной влажностью 97% и было замечено время отклика 36 с. Теперь снова из среды с относительной влажностью 97% образец быстро возвращали обратно в сухой воздух или с относительной влажностью 11%, после чего наблюдалось время восстановления 49 с. По сравнению со временем отклика время восстановления было немного медленнее из-за более медленной скорости десорбции молекул воды, которая является эндотермической реакцией, и сравнительно более высокой скорости адсорбции из-за спонтанного экзотермического процесса [132]. Замедленная десорбция может быть связана с большей энергией связи между чувствительной поверхностью и адсорбированными молекулами воды [139].

Чувствительность к относительной влажности изучалась на УНТ-ПАНИ, а также на образцах углеродных нанотрубок (УНТ) без покрытия. Реакция на

влажность исследовалась в диапазоне 22–90 % относительной влажности по отношению к 10 % базовой относительной влажности путём измерения динамического двухзондового сопротивления датчиков. Стабильные уровни относительной влажности (RH) были достигнуты за счёт использования насыщенных растворов солей.

Измерения проводились путём последовательного подключения сопротивления со 100-кратным увеличением к датчику и применения надлежащего смещения при измерении падения потенциала на нем.

Отзывчивость (Nr) и чувствительность (S) рассчитывалась с использованием динамического сопротивления датчика по следующему уравнению [140, 141]:

$Nr = \Delta R/R_0 = (R_{RH} - R_0)/R_0 \cdot 100\%$ и $S = \Delta R/R_{RH}\%$, где R_{RH} и R_0 – электрические сопротивления датчика в среде с заданной относительной влажностью и сухим воздухом (10 % относительной влажности) соответственно [141]. Разница в отзывчивости обработанных кислотой образцов УНТ–ПАНИ, включающих три варианта кислотной легирующей примеси. Здесь рост ПАНИ проводился через 1,5 часа во всех образцах. Отчётливое влияние на отклик RH можно наблюдать из-за изменения кислотных допантов во время синтеза ПАНИ. Образцы УНТ-ПАНИ, легированные NBA и HCl, демонстрируют самый низкий и самый высокий отклик соответственно среди трёх кислотных вариантов. В каждом образце чувствительность постепенно увеличивается с увеличением значения относительной влажности. Самый высокий отклик составляет 42,6% при относительной влажности 90%, полученный для образцов УНТ-ПАНИ (HCl), тогда как датчики, легированные SSA и NBA, показывают максимальный отклик 22% и 4% соответственно. Соответствующие значения pK_a ($pK_a = -\log_{10}K_a$, где K_a — константа диссоциации) HCl, SSA и NBA составляют -5,9, 2,49 и 3,41. Чем ниже значение pK_a , тем сильнее будет кислота, т.е. протоны будут более сильнее связаны. Следовательно, максимальное протонирование (H) происходит в цепи ПАНИ, когда она легирована сильной кислотой, такой как HCl. Следовательно, эффективная чувствительность устройств УНТ–ПАНИ (HCl) даёт существенно

большую величину по сравнению с чувствительностью устройств УНТ–ПАНИ, синтезированных с слабая кислота (NBA) допанта.

А чувствительность на влажность можно заметить по реакциям $-\text{NH}_2^+ + \text{H}_2\text{O} > \text{NH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$, так же $\text{H}_3\text{O}^2 + \text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$. Первая часть описывает взаимодействие молекул воды с внешним слоем полианилина. В длинной цепи ПАНИ имеется большое количество протонных центров, которые отдают свои протоны молекулам воды с образованием окисленного участка. Молекула воды захватывает протон и превращает его в ион гидроксония. Протон иона гидроксония легко передавался другой молекуле воды при непосредственном контакте. Таким образом, протоны перепрыгивают из одной молекулы в другую, как это описано механизмом Гроттуса [142].

О качестве сенсорных устройств можно судить по их линейной зависимости чувствительности от относительной влажности. Поэтому для экспериментальных точек данных всех устройств УНТ-ПАНИ была задана линейная аппроксимация. График линейности для образца УНТ–ПАНИ, легированного HCl. Было обнаружено, что значения R2 составляют 0,992, 0,996 и 0,995 для образцов УНТ-ПАНИ, легированных HCl, SSA и NBA, соответственно. Нижний предел значений обнаружения относительной влажности (L.O.D.) был оценен по точкам пересечения по оси x линейно экстраполированной чувствительности по сравнению с данными RH, а соответствующие значения для образцов УНТ-ПАНИ, легированных HCl, SSA и NBA, составляют 0,24% RH, 0,21% RH и 0,21% RH соответственно. Значения R2 близки к 1, а L.O.D. значения значительно низки и очень близки друг к другу. Эти два параметра доказывают, что все три образца УНТ-ПАНИ могут реагировать в линейном режиме при влажном воздействии с малым пределом обнаружения относительной влажности [138].

В настоящем исследовании, которое является первым в своём роде, композит ПАНИ, инкапсулированный TaS₂, был успешно приготовлен с использованием метода химической полимеризации на месте. Исследования, проведённые с этим композитом, выявили интересные свойства восприятия влажности. Композит ПАНИ/TaS₂-50% показал практически приемлемое линейное изменение

сопротивления в диапазоне относительной влажности 11–97% относительной влажности с максимальным сенсорным откликом 97%. Кроме того, зафиксированное время ответа и восстановления составило 36 и 49 с соответственно. В целом, полианилин в сочетании с веществом TMD образует класс новых гибридных материалов с интересными чувствительными свойствами и стал подходящим кандидатом для разработки эффективного и простого датчика влажности резистивного типа. Таким образом, метод инкапсуляции ПАНИ, окружающего микролисты ДПМ, с использованием метода химической полимеризации на месте, улучшающий характеристики восприятия влажности композита, кажется возможным подходом к изготовлению высокоэффективных датчиков влажности. Такие композиты ПАНИ-ТМД также могут быть испытаны на сжиженный нефтяной газ и другие газы, ведётся работа в этом направлении.

Отличительная черта композита из полианилина и многостенных углеродных нано трубок (МУНТ). Полианилин был выращенной с помощью каталитического метода CVD на матрице этих трубок. Вариант легирования ПАНИ с использованием трёх разных кислот показал, что при использовании сильной кислоты (HCl) чувствительность в устройствах УНТ-ПАНИ значительно увеличивалась. Кроме того, изменение времени роста, выполненное для синтеза ПАНИ, показало, что с увеличением времени значения чувствительности сенсоров уменьшались. Результаты экспериментов показали, что датчики с ПАНИ, легированным HCl, дали максимальный отклик 42,6%. В датчиках можно наблюдать превосходную линейность, воспроизводимость отклика датчика, малую ошибку гистерезиса. Исследование изменения температуры подложки показало, что чувствительность образца ПАНИ (HCl) к относительной влажности была наилучшей при комнатной температуре (25°C). Была продемонстрирована простая техника переноса МУНТ на ПЭТ-подложку [143].

1.2.4. Свойства полианилина в среде с парами аммиака.

Есть исследования нового типа датчика аммиака с полианилином в качестве чувствительного элемента. В статье описываются датчики аммиака с

чувствительностью от единиц ppm концентрации паров аммиака, а диапазон равен двум тысячам ppm. При экспериментах замечена стабильность работы таких датчиков вплоть до семидесяти градусов Цельсия. При измерениях концентрации паров аммиака изменение значений было менее 10 %, а при термовосстановлении полианилина то значения сопротивления сохранялись на прежнем уровне, что свидетельствует о химической стабильности датчиков с таким материалом. Также было показано устройство готового датчика с применением термонагрева и золотых электродов под полианилин. В работе предложили объяснение уменьшения сопротивления полианилина из-за депротонирования под влиянием аммиака. Подчёркивается возможность терморегенерации параметров датчика после длительного функционирования в аммиачной среде [144].

Улучшенные характеристики обнаружения аммиака в гибридных нанокompозитах на основе полианилина, декорированных оксидом вольфрама. Гибридные нанокompозиты полианилин (PANI)-оксид вольфрама (WO_3) были выгодно синтезированы методом химической окислительной полимеризации «*in situ*» путём улавливания наночастиц оксида вольфрама (10-50%) в полианилиновую матрицу на предварительно очищенной стеклянной подложке. Изучение структурного, морфологического и поверхностного состава гибридных нанокompозитов PANI- WO_3 проводилось методами рентгеновской дифракции (XRD), полевой эмиссионной сканирующей электронной микроскопии (FESEM). Существование WO_3 в матрице пани и взаимодействие между ними были подтверждены с помощью рентгеновской и рамановской спектроскопии. Включение наночастиц WO_3 в матрицу PANI вносит пористость, которая повышает газочувствительные свойства. На изображении гибридной нанокompозитной пленки PANI- WO_3 средний диаметр наночастиц WO_3 колебался от 40 до 50 Нм. Химический состав гибридных нанокompозитов PANI- WO_3 был охарактеризован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Для исследования газочувствительного параметра PANI- WO_3 гибридный нанокompозит, гибридная нанокompозитная пленка подвергались воздействию различных окислительных газов (Cl_2 , NO_2) и восстановительных газов (NH_3 , H_2S ,

CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в диапазоне концентраций газа 5-100 ppm. Было отмечено, что сенсоры гибридных нанокompозитов PANI- WO_3 показали лучшую чувствительность, селективность, стабильность и воспроизводимость по сравнению с чистыми PANI и чистый WO_3 . Гибридный нанокompозитный датчик PANI- WO_3 (50%), работающий при комнатной температуре, показывает максимальную реакцию 158% по отношению к 100 ppm газа NH_3 , а также способен реагировать на очень малую концентрацию 5 ppm NH_3 газ с разумной реакцией 24%. Подробно рассмотрен механизм газочувствительности нанокompозитов в присутствии воздуха и с целевой газовой атмосферой NH_3 с помощью диаграммы энергетических полос. Взаимодействие газа NH_3 и NO_2 с гибридным нанокompозитным датчиком PANI- WO_3 исследовали также с помощью импедансной спектроскопии [145].

Датчики на основе OFET были успешно реализованы для обнаружения таких газов, как аммиак (NH_3), пары фосфатов, сероводород, диоксид азота и диоксид серы. Отклик датчиков OFET в принципе связан с взаимодействием анализируемого вещества и устройства, что может повлиять на электрические характеристики OFET. В статье говорится об использовании материалов, которые демонстрируют сильное взаимодействие с аналитами, для разработки датчиков OFET с улучшенными чувствительными свойствами. На примере поли(3-гексилтиофен)а (P3HT), который представляет собой органический полупроводник p-типа с дырками в качестве проводящего носителя. Когда молекулы NH_3 адсорбируются на активном слое P3HT, они отдают электроны полупроводнику P3HT. Пожертвованные электроны объединяются с дырками в P3HT и захватывают носители, что приводит к снижению плотности носителей и $I_{\text{СИ}}$. При уменьшении толщины плёнки до менее чем 10 нм заряды в сверхтонкой плёнке P3HT могут быть легче захвачены. Ультратонкие плёнки P3HT толщиной 2,0 нм продемонстрировали наибольшую реакцию на NH_3 . Снижение $I_{\text{СИ}}$ было связано с уменьшением концентрации зарядов в канале. Заряд в ультратонкой плёнке P3HT улавливается легче, что подчёркивает преимущество ультратонких плёночных датчиков, значительно способствует абсорбции, диффузии и десорбции

анализируемого вещества сенсора и эффективно улучшает работу сенсора. Результаты продемонстрировали значительный потенциал ультратонких плёнок для высокочувствительных датчиков [83].

В среде аммиака сопротивление образца существенно возрастает, а кривые становятся несколько более крутыми. Известно, увеличение сопротивления от депротонирования. Для придания проводимости ПАНИ при его получении обычно проводят легирование кислотой типа HCl. Кислота диссоциирует в растворе на протоны H⁺ и кислотные радикалы A⁻, и мы видим допирование (протонирование) как PA+HCl-^{*}ПАН⁺+A⁻, где PA и ПАН⁺ — исходный нелегированный повторяющийся блок и протонно-допированный повторный блок цепей ПАНИ соответственно. В результате такой реакции нейтральные молекулы ПАНИ присоединяют протоны, для химических связей это энергетически выгодные N ~- N. Так образуются положительно заряженные локальные центры, расположенные у атомов азота. Валентные электроны теперь могут перепрыгивать из одного такого центра в другой, вызывая проводимость р-типа. Механизм тока в этом случае можно трактовать как термоактивируемую прыжковую проводимость. При взаимодействии ПАНИ с аммиаком происходит следующая обратимая реакция: PAU ÷ + NH₃ ~ PA + NH₄⁺ + (2). В присутствии аммиака эта реакция идёт преимущественно вправо: молекула аммиака отбирает протоны у ПАНИ, образуя энергетически более выгодный аммоний NH₄⁺. Последние ионы удерживаются вблизи отрицательно заряженных кислотных радикалов A. По сути, это реакция дедопирования (депротонирования) ПАНИ. А вот на воздухе (без пополнения аммиака) реакция начинает идти влево. Аммоний разлагается на аммиак (который улетучивается) и протоны, которые, присоединяясь к молекулам ПАНИ, восстанавливают исходный уровень допирования. Таким образом происходит обратимость воздействия аммиака на слои ПАНИ описано в статьях [144, 146].

1.3. Исследование морфологии поверхности плёнок полимеров.

Морфологию плёнок исследуют с применением атомно-силового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа.

В работах учёных экспериментаторов для исследования влияния морфологии поверхности плёнок применяют методы атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме, например, изменение морфологии плёнок из-за отжига в печи при различных температурах. В одной из работ представлены АСМ-изображения высот слоёв дикетопирролопиррол-тиенотиофен (DPPDТТ), которые показывают значительное изменение морфологии при различных температурах отжига. Морфология плёнки после осаждения показала нанозернистую поверхность с отсутствием особых признаков упорядочения (рис. 4а). На плёнке, отожжённой при 65 °С, наблюдается изменение текстуры поверхности с появлением нескольких более крупных зёрен (рис. 4б). Это свидетельствует о том, что полимер приобретает некоторую степень выравнивания, и зерна в плёнке начинают расти за счёт аморфных областей, но не полностью развиваются при 65 °С. При повышении температуры отжига до 100 °С в плёнке появлялись взаимосвязанные агрегаты (рис. 4в), свидетельствующие об увеличении длины сопряжения полимера и, следовательно, кристалличности. Когда длина сопряжения увеличивается, кристаллиты более упакованы, а границы зёрен значительно уменьшаются, что приводит к образованию мостиков между молекулами. Среднеквадратичная шероховатость уменьшается, на АСМ изображениях наблюдаются гладкие поверхности. Облегчается переход носителей заряда между молекулами. Данное заключение согласуется с самой высокой подвижностью, достигаемой в случае 100 °С отожжённое устройство (рис. 4).

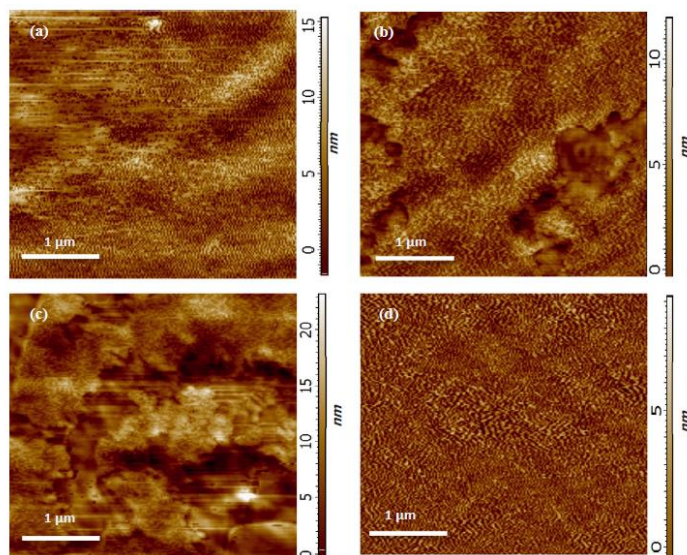


Рисунок. 4. АСМ-изображения высоты термически отожжённого слоя ДПП-ДТТ (а) после осаждения (б) отожжённого при 65 °С (в) отожжённого при 100 °С (г) отожжённого при 150 °С.

Однако дальнейшее повышение температуры отжига до 150 °С (рис. 4г) привело к ухудшению морфологии плёнки с появлением многочисленных границ зёрен и относительно гладкой поверхности плёнки, что свидетельствует об уменьшении взаимосвязи между молекулами из-за низких сил Ван-дер-Ваальса. Кроме того, известно, что границы зёрен создают энергетические барьеры, которые отрицательно влияют на перенос заряда и предполагают более низкую подвижность в плёнке. Эти результаты хорошо подтверждаются среднеквадратичной (среднеквадратической) шероховатостью и анализом зернистости плёнки [82].

В работе Юнг Гва Сео исследовали влияние изменения морфологии на перенос заряда дырок и электронов, были изготовлены и впоследствии охарактеризованы полевые транзисторы с использованием Si-PCPDTBT:PCBM с CN и без него. Из-за агрегированного характера C60ThHx и C60ThOt некоторые транзисторы продемонстрировали значительно сниженную подвижность электронов. Работа учёных говорит, что хорошо смешанная однородная морфология привела к сбалансированным свойствам переноса заряда, тем самым улучшая характеристики [147].

В работе Мухаммад Ясин поперечное сечение активного слоя на стеклянной подложке исследовали с помощью СЭМ и получены АСМ-изображение (10x10 мкм) активного слоя. Среднеквадратичное значение шероховатости плёнки составляло 4,89 нм. Более ранние исследования показали, что алюминий (Al) образует контакт типа Шоттки, тогда как серебро (Ag) создаёт контакт омического типа с органическими полупроводниковыми материалами, соответственно [79].

Высотные изображения не отожжённых и отожжённых устройств показали, что не отожжённый слой имел среднеквадратичную шероховатость 2,05 нм, которая уменьшалась до 1,28 нм при отжиге. Следовательно, слой PCBM сглаживает верхнюю поверхность, поскольку было показано, что слой P3HT:

PCBM имеет шероховатость 9,5 нм. На рисунке 5 (а) не отожжённого устройства показаны большие холмы и впадины шириной примерно 20 нм на поверхности. При отжиге они сглаживаются, придавая плёнке наноструктуру с размерами элементов в пределах нескольких нанометров. Это привело к получению более гладких плёнок, но с более высокой эффективной площадью контакта между катодом и электронно-транспортным слоем PCBM, что привело к лучшим характеристикам переноса электронов. Когда мы отжигаем в течение длительного времени, резкая граница раздела исчезает с диффузией PCBM в ВНД, вызванной тепловой энергией, делая несколько верхних нанометров ВНД богатыми PCBM (акцептором), что способствует производительности устройства. Это может быть напрямую связано с уменьшением последовательного сопротивления, которое мы наблюдаем в макроскопическом масштабе из вольтамперных характеристик (JV) [148].

Изображение, полученное с помощью АСМ подтверждает равномерно распределённую однослойную структуру агрегированных наночастиц BiI_3 , окружённых промежутками размером 100–200 нм (рис. 5а). Для достоверности применён второй метод исследования поверхности сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). И распределение структур наночастиц с промежутками подтверждено с изображениями, полученными с применением СЭМ, показанными на рис. 5b-d. Высокое среднее квадратичное значение шероховатости поверхности (RMS) 68,5 нм для слоя BiI_3 рассчитано по изображению АСМ.

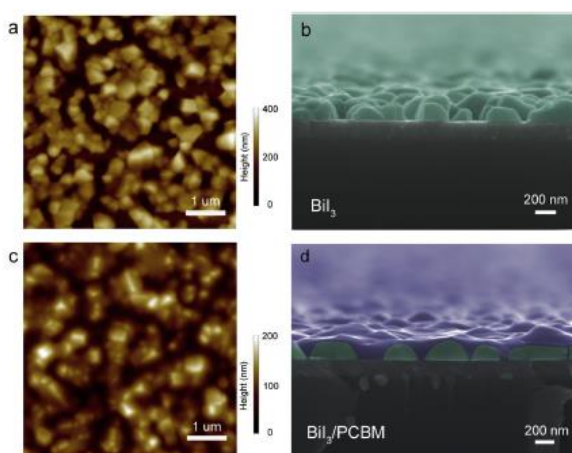


Рисунок 5. А) AFM и б) SEM-изображения поперечного сечения слоя BiI_3 на подложке ITO/PEDOT. С) AFM и d) SEM-изображения поперечного сечения BiI_3/PCBM ВQ-ВН.

Такая структура дополнительно подтверждается СЭМ-изображением поперечного сечения слоя BiI_3 (рис. 5б). На рис. 5 показано СЭМ-изображение BiI_3/PCBM ВQ-ВН, изготовленного методом центрифугирования раствора PCBM/СВ. Данный метод ещё называют мокрым методом. А в растворе находилось 17 мг/мл PCBM. Очередность этой плёнки было поверх слоя BiI_3 при скорости вращения 1500 об/мин. Такое чередование слоев даёт гладкую поверхность. А в изображении поверхности мы наблюдаем PCBM в лощинах BiI_3 .

Для доказательства гладкой поверхности измерили среднеквадратичную шероховатость, которая уменьшилась до тридцати нанометров. Измерение состоялось по АСМ-изображению полученной поверхности BiI_3/PCBM ВQ-ВН (рис. 5с).

СЭМ-изображение в поперечном сечении (рис. 2d) также подтверждает, что все зазоры полностью заполнены PCBM с одновременным формированием тонкого верхнего слоя PCBM и получением плотной и компактной структуры BiI_3/PCBM ВQ-ВН [48].

Ясин и другие сообщили, что тонкая плёнка PCBM, полученная с использованием центрифугирования, является аморфной на основании отсутствия пика в данных дифракции рентгеновских лучей на отражение, в то же время сообщалось, что порошок PCBM демонстрирует дифракционные пики, что указывает на возможность упорядоченной структура. Так же моделировали данные структуры [79].

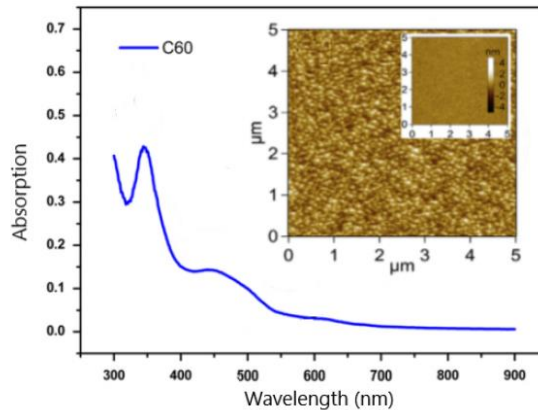


Рисунок 6. Спектр поглощения полученного фуллера на кварцевом стекле.

Плюс её АСМ-изображение.

Топографию слоёв органических каналов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) (АСМ, Agilent 5500) в полуконтактном режиме. Рис. 6 видим изображение поверхности фуллера, плёнка толщиной пять десятков нанометров. С отличительной чертой поверх оксида кремний. Мелкая зернистость поясняют кристалличностью полученной плёнки.

Таким образом, плёнка C60, которую изготовили, является обычной. Но обратные характеристики фототока впервые наблюдаются в однослойных ОПТ C60 в нашей работе [39].

На рис. 7 показаны АСМ-изображения верхней поверхности различных плёнок РЗНТ и нижней поверхности плёнок после травления ацетоном.

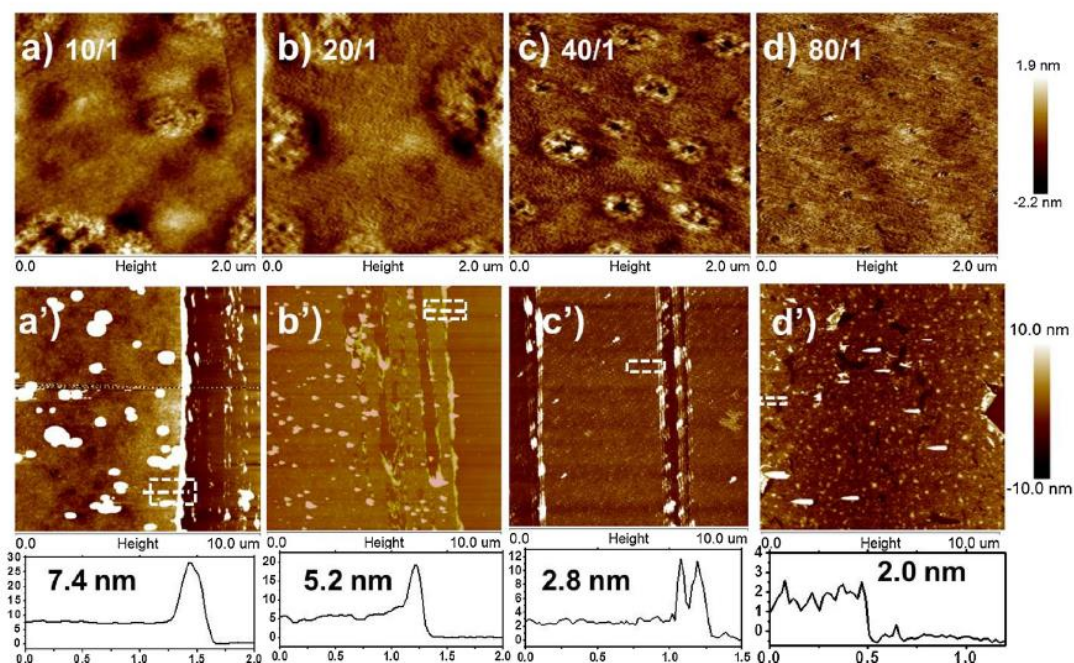


Рисунок 7. АСМ-изображения различных полимерных слоёв. (a–d) морфология верхней поверхности слоёв РММА/РЗНТ с различным соотношением, (a'-d') морфология нижней поверхности слоёв РММА/РЗНТ с различным соотношением, травление ацетоном.

Толщина плёнок РЗНТ, приготовленных из смесей РММА/РЗНТ в соотношениях 10/1, 20/1, 40/1 и 80/1, составляла 7,4 нм, 5,2 нм, 2,8 нм и 2,0 нм соответственно, как рассчитано по данным АСМ. Считается, что толщина плёнки РЗНТ уменьшается с уменьшением содержания РЗНТ в смеси. В то время как толщина монослоя РЗНТ составляла 1,6 нм, плёнки РЗНТ, приготовленные из смеси в соотношении 80/1, приближаются к толщине монослоя РЗНТ [79,83].

Были приготовлены плёнки каждого производного, и было обнаружено, что они проявляют довольно разную тенденцию к агрегации. Получены с помощью АСМ изображения плёнок РСВМ, С60ThHx и С60ThOt на чистом SiO₂, измеренные в инертной атмосфере N₂. Поверхность РСВМ относительно гладкая и однородная со среднеквадратичным значением (RMS) 0,69 нм. В случае С60ThHx наблюдаются неравномерные и несколько агрегатные особенности со среднеквадратичным значением 2,03 нм. Для С60ThOt изображения АСМ показывают агрегированную

морфологию, окружённую лепестковыми элементами со среднеквадратичным значением 4,68 нм [36,79].

Влияние CN на морфологию поверхности исследовали методом АСМ. АСМ-изображения (размер: 2 нм 2 нм), полученные с устройств Si-PCPDTBT:PCBM, Si-PCPDTBT:C60ThHx и Si-PCPDTBT:C60ThOt, показывают очевидные различия в морфологии поверхности. Поверхность Si-PCPDTBT:PCBM относительно гладкая и однородная, что указывает на хорошо перемешанную массу Si-PCPDTBT и PCBM. Слой Si-PCPDTBT:C60ThHx и Si-PCPDTBT:C60ThOt отличался неравномерной морфологией поверхности с рисовидными зёрнами. Топография Si-PCPDTBT:C60ThOt показывает не ровную поверхность с множеством темных впадин. Поверхность некоторых образцов практически идентична. Морфологические изменения очевидны для слоёв Si-PCPDTBT:C60ThHx и Si-PCPDTBT:C60ThOt, полученных с 1% CN/дихлорбензолом [48].

Более того, их изображения напоминают распределение и форму, за исключением разной шероховатости 2,73 нм для Si-PCPDTBT:C60ThHx и 3,22 нм для Si-PCPDTBT:C60ThOt. Здесь стоит отметить, что плёнка Si-PCPDTBT:PCBM, полученная с добавкой CN, более гладкая, и нет существенного изменения устройства. Однако добавка привела к более однородной морфологии по всей поверхности Si-PCPDTBT:C60ThHx и Si-PCPDTBT:C60ThOt, что свидетельствует об улучшении J_{sc} , V_{oc} , FF и PCE [42,79].

В работе [149] говорится о газовых сенсорах на основе графитовых встречно-штыревых электродов с полианилиновой плёнкой. Поскольку взаимодействие между сенсором и аналитом в основном происходит на поверхности чувствительного слоя, необходимо определить характеристики поверхности чувствительного слоя полианилиновой плёнки, включая толщину, шероховатость и морфологию поверхности. Чтобы проиллюстрировать среднеквадратичное значение шероховатости (среднеквадратичное среднее значение) и толщину полианилиновой плёнки, АСМ-изображения (а) морфологии и (б) толщины границы между полимером и калкой. Плёнка полианилина имела толщину 123,28 ($\pm 7,80$) нм и шероховатость 96,45 ($\pm 0,30$) нм. Эти средние значения шероховатости

и толщины были основаны на трёх (3) изображениях. Эти результаты подтверждаются данными [107,137,144,150], которые наблюдались в тонких плёнках полианилина на подложке из полиэтилентерефталата, имели толщину и шероховатость около 140 нм и 90,0 нм соответственно. На изображениях АСМ с размерами 5 мкм на 5 мкм была видна глобулярная морфология, типичная для полианилиновой плёнки, полученной методом полимеризации «in situ». Эти глобулы образуются за счёт зарождения (сферических частиц) и механизмов роста плёнки. Лёгкая диффузия молекул аромата в полианилиновую плёнку и из неё через такую структуру плёнки приводит к чувствительному и быстрому реагированию. Чувствительный слой полианилина имел глобулярную морфологию с тонкой плёнкой толщиной 123,28 ($\pm 7,80$) нм и шероховатостью 96,45 ($\pm 0,30$) нм. Датчики газа подвергались воздействию различных концентраций ароматов (яблоко, виноград и клубника), так же аммиак и другие газы [137,129,130,131], и был отмечен относительно быстрый отклик с достаточной повторяемостью, чувствительностью и стабильностью базовой линии [149].

1.4. Создание плёнок и измерение электрофизических свойств

Циньонг и др. в своей работе применяли порошок С60 с чистотой 99,5%, который был приобретён в магазине Tci и использовался в том виде, в каком он был получен. В качестве пластин использовались сильнолегированные кремниевые пластины n-типа (n⁺-Si) (ёмкость на единицу площади, $C_{ox} = 3,18$ нФ/см²) с термически выращенным SiO₂ толщиной 1 мкм, как затвор и диэлектрик затвора. С60 использовался в качестве слоя активного канала. Пример очистки поверхности. Перед нанесением канального слоя подложки очищали ультразвуком в ацетоне, этаноле и деионизированной воде и сушили продуванием азота высокой чистоты. Затем тонкие плёнки С60 (50 нм) были сначала нанесены на верхнюю часть подложек. После этого, Au (обозначается как Au-устройство) электроды исток-сток, Al (обозначается как Al-устройство) электроды исток-сток, Cu (обозначается как Cu-устройство) электроды исток-сток или Ag (обозначается как Ag-устройство) исток-сток. Электроды стока наносились через теневую маску,

которая определяла длину канала (L)/ширину (W) 25 мкм (50 мкм и 80 мкм)/3 мм. Во время осаждения давление в камере поддерживалось на уровне 4×10^{-4} Па, а скорость испарения — на уровне 0,10–0,15 Å/с, контролируемая кварцевым генератором [39].

В работе Новодчука говорится о кремниевых подложках, легированных р-типом, с оксидным слоем толщиной 285 нм, которые очищали в ультразвуковой ванне в ацетоне, изопропиловом спирте и деионизированной воде с последующей сушкой на воздухе. Электроды истока, стока и затвора Au(50 нм)/Ti(30 нм) наносили на подложки через теневую маску с использованием системы Intlvac Nanochrome II-UHV. После осаждения подложки очищали в ультразвуковой ванне в ацетоне и изопропиловом спирте с последующей сушкой N₂. Гели S0eS3 превратили в плёнку на подложке методом центрифугирования. Месторасположение между электродами истока и стока толщиной всего 25 нм с последующей 2-минутной термообработкой на плите 95°C. Длину, ширину и толщину каждого устройства регистрировали с помощью оптического микроскопа и прибора Dektak 150 Surface Profiler [84].

Регioreгулярный PЗНТ (молекулярная масса = 40 кг моль⁻¹, регioreгулярность = 98%) был получен от Rieke Metals Incorporation. PMMA (M_w=996 кг моль⁻¹) и хлорбензол (ВЭЖХ) были приобретены у магазина Aldrich Chemical Co. Все материалы использовались без дополнительной очистки. Сильно легированные подложки Si/SiO₂ n-типа очищали в растворе пираньи, промывали дистиллированной водой и хранили в вакуумной печи. Монослой октадецилтрихлорсилана (OTS) формируется на поверхности подложки Si/SiO₂ методом осаждения из паровой фазы. Пластины погружали в 20 мл безводного толуола, содержащего 0,05 мл OTS, на 30 мин, затем промывали толуолом, промывали в ультразвуковой ванне с ацетоном на 1 мин и хранили в вакуумной печи при 80°C в течение 30 мин. Затем на подложку отливали хлорбензолные растворы PMMA/PЗНТ в различных соотношениях (3000 об/мин, комнатная температура). Приготовленные плёнки высушивали в вакуумной печи при комнатной температуре (при вакуумметрическом давлении около 100 Па, 20 °C).

Обращённые плёнки готовили последовательно, сначала помещая плёнки на поверхность раствора КОН. Следующим шагом вынимали, переворачивая плёнки, с помощью кремниевых подложек, чтобы взять плёнки хорошего качества из растворов. Далее плёнки промывали сверхчистой водой и сушили в вакуумной печи при комнатной температуре [83].

Предлагаемая структура устройства представляет собой ITO / (PEDOT: PSS) / P3HT: PCBM (соотношение 1: 1) / PCBM / Ca / Al (устройство А). Эталонное устройство для всех экспериментов имело структуру ITO / PEDOT: PSS / P3HT: PCBM / Ca / Al (устройство В). Для изготовления устройства PEDOT: PSS был покрыт центрифугированием (и отожжён при 130 °С в течение 20 минут) на предварительно очищенных и обработанных УФ-озоном стеклянных подложках ITO в течение 15 минут.

RR-P3HT и PCBM отдельно растворяли в 1,2-дихлорбензоле, затем смешивали вместе при соотношении масс / масс 1: 1 с образованием 2% -ного раствора. Этот раствор RR-P3HT / PCBM наносили центрифугированием при 700 об / мин в течение 40 с, и влажную плёнку сушили в закрытой стеклянной чашке Петри. Затем высушенную плёнку отжигали при 110 °С в течение 10 мин. Толщина активной плёнки составляла от 210 до 230 нм, измеренная профилометром Dektak 3030. Катод состоял из 20 нм Ca и 80 нм Al. Для устройства А PCBM разной толщины термически напыляли поверх активного слоя ВНІ со скоростью 0,2–0,3 А·с⁻¹ при давлении 2×10^{-6} Торр. Второй этап отжига в перчаточном ящике (атмосфера N₂) выполняется после нанесения слоя PCBM [148].

В работе Тамина по исследованию транзисторов OFET на основе DPPDTT были изготовлены в конфигурации с нижним контактом затвора. Органический полимер-полупроводник DPPDTT был приобретён у магазина 1-Materials (молекулярная масса, Mw ~ 100 000, PDI ~ 3) в виде порошка и использовался в том виде, в каком он был приобретён. Раствор полимера готовили растворением 13 мг DPPDTT в 2 мл хлороформа с использованием магнитной мешалки в течение 48 часов. Четыре устройства были изготовлены с использованием коммерчески доступных кремниевых подложек с предварительно осаждённым нитридом

кремния в качестве диэлектрического слоя. Подложки очищали ацетоном и изопропиловым спиртом в ультразвуковой ванне с последующей быстрой сушкой азотом под давлением для удаления частиц пыли с подложек. Контакты исток-сток наносились методом термического испарения золота с использованием теневой маски для формирования рисунка устройств. Приготовленный раствор DPPDTT наносили на подложки методом центрифугирования (1000 об/мин, 120 с). Длина и ширина канала составляли 120 мкм и 3 мм соответственно. Толщина плёнки составила 50 нм, как было измерено M-Probe. Одно устройство использовалось в качестве устройства управления, в то время как другие устройства подвергались термическому отжигу в печи в потоке газообразного азота 200 л/ч. Использовались температуры отжига: 65 °С, 100 °С, 150 °С по 15 мин каждая [82].

Мумятов и др. создавали органические полевые транзисторы, содержащие *perylene diimide* (PDI) в качестве полупроводниковых материалов. Они применяли предметные стекла размером 40×60 мм очищали ультразвуком в основном растворе пираний (смесь перекиси водорода и аммиака). Затем алюминиевые затворные электроды (~100 нм) наносили на предметные стекла методом термического вакуумного испарения. Тонкие и компактные диэлектрические слои оксида алюминия формировались на поверхности электродов затвора путём электрохимического окисления алюминия в потенциостатическом режиме при напряжении 10 В по ранее описанной методике. С защитным слоем применяли бензоциклобутен-кремниевой смолы. Отличительная черта – это создание плёнки этого вещества из раствора. Благодаря мокрому методу создали плёнку и держали в печи для избавления от растворителя около двухсот градусов Цельсия. Однако не под воздухом, а с применением инертного газа под названием аргон. Полимеры могут быть превращены в плёнку из порошка методом термического нагрева. В данном случае перилендиимид. Для данной работы важно было знание о методах и скорости роста плёнки в единицах ангстрем и применяемых серебряных электродах сток и истока с толщиной менее ста нанометров. Заключительным расположением пары электродов [19].

В работе Мухаммад Ясин и др. были изготовлены органические полевые транзисторы по типу металл-полупроводник на стеклянной подложке. Прежде всего, исследователи подготовили подложку, которая была из стекла. Использовали ультразвуковую ванну с жидкостью из ацетона для очистки жирных, а далее более лёгкий углеводород. В завершение применяли деионизированную воду для очищения от примесей предыдущих жидкостей. Сушка была в печи, с газовым обдуванием - чистым азотом. Структура транзистора была с нижними контактами из серебра (Ag). Для понимания высоты транзистора их толщина была менее половины ста нанометров. Применяли вакуумную установку (Leybold Univex 450) с остаточным давлением десять в минус 6 степени мбар. Для понимания полевого эффекта необходимые длины канала и ширины были полученным теневыми масками с размерами тридцать микрометров (L) и 2 миллиметра (W). Применяли композит из P3NT (Aldrich) и PCBM (Aldrich). Их смешали в равной пропорции вес / вес 1: 1 был приготовлен в 1,2-дихлорбензоле (Alfa Aesar), и полупроводящий (активный) слой толщиной 230 нм был нанесён на электроды сток-исток, осаждённые стеклянной подложкой методом центрифугирования [79].

P3NT: плёнки на основе смеси PCBM, в которых P3NT служит донором, а PCBM - акцептором, хорошо исследованы для полимерных солнечных элементов с объёмным гетеропереходом. Ширина запрещённой зоны P3NT и PCBM составляет 1,9 и 2,3 эВ соответственно. После формирования активного слоя образец отжигали при 110 °C в течение 30 мин. Конструкция в данной статье представляла с верхними электродами из алюминия. Их вид в виде гребней с толщиной около 41 нм. Опять таки металл напылялся термическим нагревом в вакууме с давлением десять в пятой мбар. Исследователи отметили влияние скорости испарения на качество электронного устройства. Атомы металла могут пройти сквозь органическую плёнку и строить кристалл до нижнего электрода, эта проблема решена уменьшением скорости осаждения металла [79].

В статье исследователей из Вьетнама и Японии представлены фототранзисторы с памятью. Они были созданы на стеклянных подложках. Как и многие экспериментаторы применили стекло с готовой плёнкой ИТО. Её размер по

вертикали составил сто пятьдесят нм. Подложку очищали с помощью ультразвука с последующей обработкой УФ-ОЗ. DPA-СМ и PMMA растворяли в растворителе хлороформе при соотношении 1:10 М мономерного звена PMMA (2 мас. %) к DPA-СМ. Слой затворного диэлектрика ~250 нм из DPA-СМ и PMMA был приготовлен путём центрифугирования раствора на слое ITO при 4000 об/мин в течение 60 с и нагревания на горячей пластине при 100°C в течение 60 мин для удаления остаточного растворителя. Слой CYTOP толщиной ~10 нм на рис. 1 (СТХ-809АР2, AGC Inc. (Asahi Glass)) был нанесён центрифугированием на слой диэлектрика затвора при 2000 об/мин в течение 60 с с использованием 0,5 мас.% раствора фторуглерода и высушен при 100°C. По времени в течение 2 ч. Перемешивания слоев DPA-СМ:PMMA и CYTOP не наблюдалось из-за ортогонального сочетания растворителей. Все процессы центрифугирования и нагрева проводились в чистых помещениях класса 1000. Толщину плёнок оценивали с помощью атомно-силового микроскопа KEYENCE VN-8000. На слой CYTOP методом традиционного вакуумного напыления со скоростью 0,02 нм/с была сформирована плёнка пентацена толщиной ~30 нм (Aldrich, дважды очищенный методом вакуумной сублимации). Electrodes около пятидесяти нм при скорости осаждения 0,03 нм/с. А зазор благодаря теневой маске. Размер канала и ширина канала всех транзисторов составляли 50 мкм (L) и 2000 мкм (W), соответственно. Процессы вакуумного напыления проводили при давлении $2 \cdot 10^4$ Па. [65]

OFET были изготовлены с геометрией OFET с конфигурациями нижнего затвора и верхнего контакта на изоляторах SiO₂/Si. Различные плёнки P3HT переносились на подложку как полупроводники. Плёнки Au толщиной 50 нм термически напылялись через узорчатую теневую маску (W=800 мкм, L=100 мкм) в качестве электродов истока и стока [83].

Вольтамперные характеристики были получены с использованием двух SMU Keithley 2400. Один SMU использовался для подачи напряжения обратного затвора, а второй SMU подавал напряжение стока и измерял ток стока. Источник был заземлён. Портативный компьютер контролировал и синхронизировал два SMU через последовательные порты и записывал их измерения [84].

Электрические характеристики устройств были выполнены после этапа отжига с использованием Keithley 4200 SCS, подключённого к зондовой станции. Анализ поверхности проводили с помощью АСМ в полуконтактном режиме. Все изготовление и характеристика были выполнены в окружающей среде, за исключением отжига слоя DPPDТТ, который проводился в атмосфере азота. [82].

Вольтамперные характеристики устройств OFET анализировались с помощью источника-измерителя Keithley 2612А.

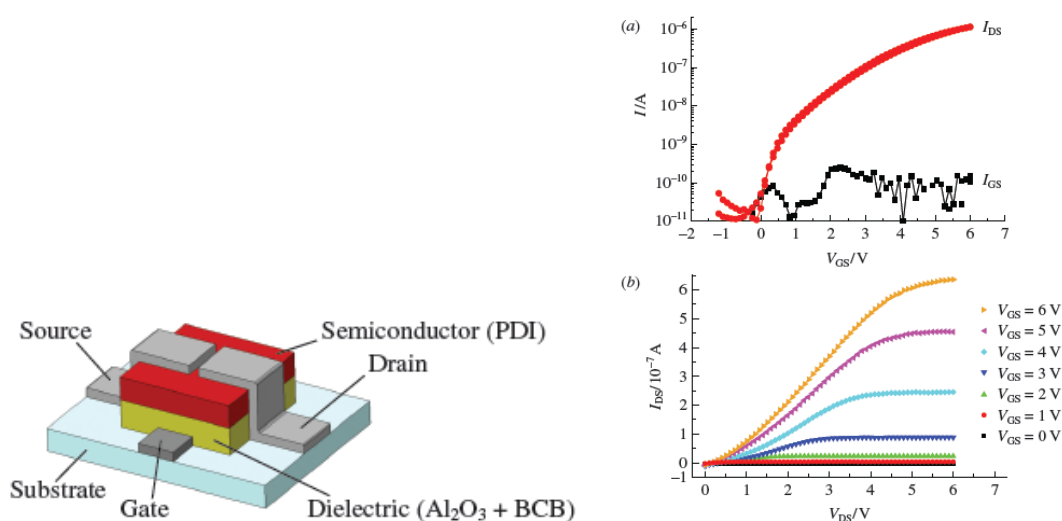


Рисунок 8. Структура устройства верхнего контакта полевого транзистора (а) Передаточные и (б) выходные характеристики ОПТ на основе диимида N,N'-дидодецил-3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты 9.

На рис. 8 представлены типичные передаточные и выходные характеристики ОПТ на основе N,N'-дидодецил-3,4,9,10-перилентетракарбоксихимида-9. Таким образом, транзистор работает при низком напряжении (6 В), а ток отношения включения/выключения достигает 10^3 – 10^4 .

В этой статье представлены вольтамперные характеристики с участком режима насыщения. Поэтому применяли формулу расчёта подвижности носителей заряда для этого режима. По результатам исследователей замечено влияние химической структуры на вольтамперные характеристики полевых транзисторов, у них были производные с разной длиной алкильных цепей. На графиках в статье были представлены зависимости подвижности носителей заряда от длины цепочек, была корреляция увеличение длины и соответственно увеличение подвижности

носителей заряда. Однако была производная с боковой цепью, которая показала плохие характеристики. Исследователи считают это связано с отсутствием порядка в плёнке, которая влияет на перенос заряда. Аналогичное влияние замечено и для параметра ток включения и выключения транзистора [19].

Вольтамперные характеристики устройств измерялись с помощью системы определения характеристик полупроводников (Keithley 4200SCS) и УФ-видимой лампы (LOT Oriel). Калибровка источника света проводилась с помощью эталонного фотодиода во время измерений. Измерения ёмкости образцов проводились с использованием анализатора импеданса (HP-4194). Все испытания и измерения проводились при температуре окружающего воздуха и комнатной температуре [79].

Электрические характеристики всех устройств измерялись с помощью системы определения характеристик полупроводников Keithley 4200 в атмосфере сухого азота при комнатной температуре. Импульсные сигналы генерировались генератором импульсов Keithley 3402. Сторону стеклянной подложки облучали УФ-светом с помощью УФ-облучателя Omron ZUV ($\lambda = 365$ нм). Интенсивность УФ-излучения измеряли с помощью измерителя мощности лазера Coherent FieldMaxII-TO. Чтобы проверить работу устройств с различными типами СУТОР, транзисторы с STL-809 М СУТОР были изготовлены и охарактеризованы с использованием тех же экспериментальных процессов [65].

Подвижность носителей заряда можно определить несколькими способами. Метод регистрации времени пролёта – фотовоздуждение и регистрация времени пролёта заряда, метод вытягивания носителей зарядов линейно возрастающим полем – осциллограф плюс генератор. Отношение V_d Величина средней скорости дрейфа носителей в поле и E абсолютная величина напряжённости этого поля дают подвижность. Дрейфовая скорость вместе с концентрацией носителей определяют плотность тока в среде $j=qn\mu E$. Холловская подвижность $\mu_H=r_H\mu_d$.

1.5. Заключение к главе 1

Переход к органическим веществам для применения в электронике связан с проблемами уменьшения размеров компонент на кремнии, увеличение количества электроники требует высокой скорости изготовления. Органические материалы можно превращать в электронику из растворов и они выдерживают изгибы устройства.

Фуллерен широко используется в различных электронных приложениях из-за многочисленных интересных химических и физических свойств. С плёнками фуллерена создают полевые транзисторы, фототранзисторы, солнечные элементы. Получены результаты поглощения ультрафиолета молекулами C₆₀, это свойство наталкивает на его применение в фотодетекторах и фототранзисторах. Результаты исследований говорят о фуллерене как о полупроводнике, с шириной запрещённой зоны 1,5-2 эВ. Фуллерены обладают n-типом проводимости. С одной стороны, они могут эффективно разделять индуцированные светом заряды и генерировать большое количество электронов. Благодаря чему фуллерен применяют в изготовлении тонкоплёночных полевых транзисторах, фототранзисторах и солнечных элементах. Получены водорастворимые формы C₆₀.

Производные фуллерена C₆₀ в основном делятся на две категории. Одна из них — химически модифицированные производные внутри фуллереновых каркасов, другая — химически модифицированные производные вне фуллереновых каркасов. Одна из лучших производных фуллерена РСВМ (метиловый эфир фенил-С₆₁масляной кислоты).

ПАНИ и его формообразующие вещества могут быть преобразованы из изолирующего состояния в проводящий материал. Методы легирования включают легирование химических веществ группами с переносом заряда, легирование электрохимических веществ протонной кислотой и легирование путём введения заряда в границу раздела металл/полупроводник полимер.

В работах учёных до создания плёнок исследуемых веществ очищают подложки, например, в ультразвуковой ванне, с применением жидкостей ацетон,

этанол, деионизированная вода. Далее подложки высушивают либо в печи либо продуванием азотом высокой чистоты. Также плёнки высушивают в вакуумной печи при комнатной температуре (при вакуумметрическом давлении около 100 Па, 20 °С). Плёнки чистого фуллерена получают методом термического напыления в вакууме это ещё называют методом осаждения из паровой фазы. Применяли различные вакуумные установки (Leybold Univex 450) с остаточным давлением 10^{-6} Торр, либо 10^{-5} Па.

Растворимые формы производных фуллеренов и полианилинов наносили методом центрифугирования этот метода ещё называют "мокрый" метод либо спин-коатинг. Металлические плёнки создавали методом термического испарения с использованием теневой маски для формирования рисунка устройств. Материал металлических плёнок золото, серебро, алюминий.

Толщину плёнок контролировали профилометром Dektak 3030, либо атомно-силовым микроскопом, например M-Probe, KEYENCE VN-8000, либо благодаря контролю скорости испарения кварцевым генератором. Длину, ширину и толщину каждого устройства регистрировали с помощью оптического микроскопа и прибора Dektak 150 Surface Profiler.

Вольтамперные характеристики измерялись с применением двух SMU Keithley 2400. Один SMU использовался для подачи напряжения обратного затвора, а второй SMU подавал напряжение стока и измерял ток стока. Источник был заземлён. Портативный компьютер контролировал и синхронизировал два SMU через последовательные порты и записывал их измерения. Либо с применением источника-измерителя Keithley 2612A. Могли измерять вольтамперные характеристики в атмосфере сухого азота при комнатной температуре.

При исследовании фоторезисторов и фототранзисторов область канала облучали УФ-светом с помощью УФ-облучателя Omron ZUV ($\lambda = 365$ нм). Эксперименты показали взаимосвязь по формуле фототока и мощности излучения, количества носителей заряда, коэффициента поглощения, вероятность фото преобразования, время жизни фото носителя.

Подвижности носителей заряда органических полевых транзисторов рассчитывали по передаточной характеристике либо в режиме насыщения, либо по линейному участку по стандартной методике.

В статьях объясняется изменение проводимости плёнки полианилина адсорбцией воды на границе раздела фаз плёнка-воздух. Стабильные уровни относительной влажности (RH) были достигнуты за счёт использования насыщенных растворов солей. ПАНИ могут реагировать в линейном режиме при влажном воздействии с малым пределом обнаружения относительной влажности. Объяснение уменьшения сопротивления полианилина из-за депротонирования под влиянием аммиака. В статьях описываются датчики аммиака с чувствительностью от единиц ppm и мг/м³, с линейными характеристиками.

Глава 2. Методика, оборудование и условия измерения электрофизических свойств тонких плёнок

2.1. Исследуемые вещества

В таблице 2 представлены названия исследованных производных фуллеренов и полианилинов [А3]. РСВМ и чистый фуллерен использованы для сравнения свойств в одинаковых условиях с новыми производными [А11].

Таблица 2. Исследуемые вещества

Фуллерен и его производные	Производные полианилина
Фуллерен	Поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин] (P-PA)
Метилловый эфир фенил-С61-масляной кислоты (PCBM)	Поли[2-(1-метилбутил)анилин] (P-MB)
Стирилфуллерен	Поли[2-(2-аминофенил)пентан-2-ол](P-AP)
Пирролидинофуллерен	Поли[2-(2-хлоро-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин]
Пирролидинофуллерен перфторированный аналог	Поли(анилин-со-орто-толуидин)
Механическая смесь фуллерена и дитиенилэтена	Поли {анилин-со-2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин}
Раздельные слои фуллерена и дитиенилэтена	Поли {анилин-со-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин}
	Полииндол - Поли(2-этил-3-метииндол) (MPIn) Создан с применением полианилина.

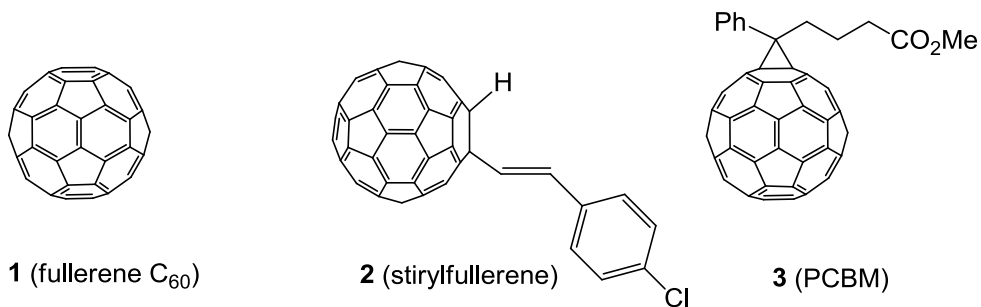


Рисунок 9. Полупроводниковые слои для полевых транзисторов на основе фуллеренов 1-3 [А11]

Как видно из рис. 9 новая производная фуллерена сравнивается с ранее созданной РСВМ, аналогично внешнее молекулярное улучшение. Данную производную стирилфуллерена проверяли для применения в полевых транзисторах и ожидали от неё n-тип проводимости, потому что у электронов выше подвижность, чем у дырок, что эффективнее для применения в электронике.

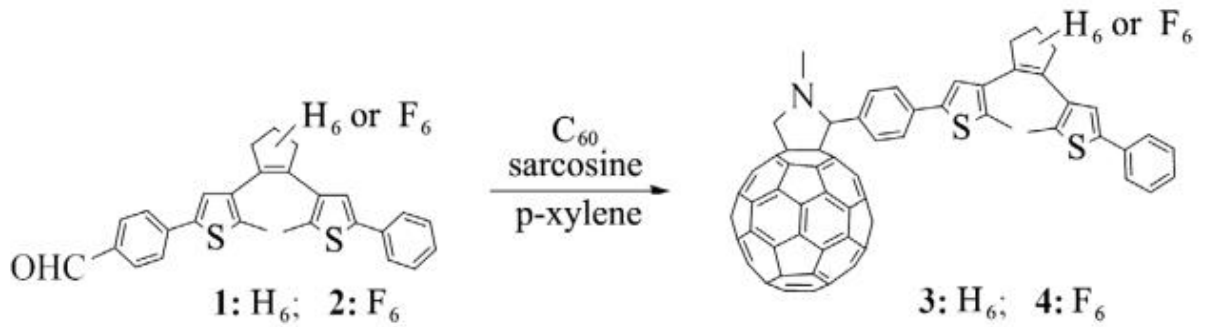


Рисунок 10. Схематическое изображение синтеза пирролидинофуллеренов 3 и 4

На рис. 10 представлены отдельные светочувствительные молекулы и производная фуллерена с ними. Дитиенилэтен 1 и его перфторированный аналог 2. Методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии MALDI-TOF/TOF однозначно установлена структура пирролидинофуллеренов 3 и 4 [A8].

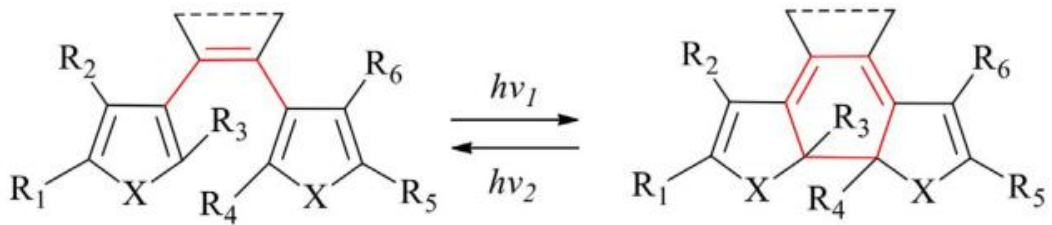


Рисунок 11. Схематическое изображение изомеризации дитиенилэтенов

В дитиенилэтенах двойная связь этиленового мостика образует цикл с двумя соседними двойными связями в ароматическом кольце. При облучении эта система переходит в цикл из 6 атомов (Рис. 11).

Были исследованы производные полианилина (Рис. 12) [A5]. Отличительным стал полимер под названием полииндол, он был создан с применением полианилина, у него был спектр поглощения в ультрафиолетовой области, что предполагало изменение свойств под облучением (Рис. 13).

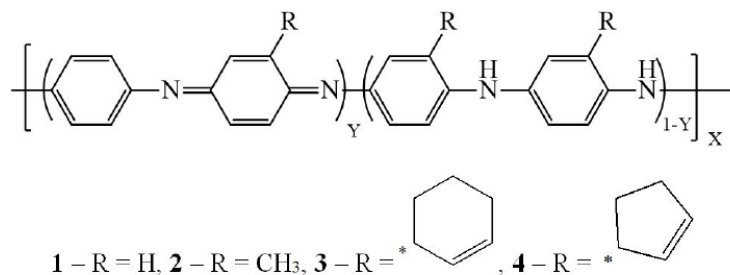


Рисунок 12. А) — PANI, б) — Поли(анилин-со-орто-толуидин), в) — Поли{анилин-со-2-(циклогек-2-ен-1-ил)анилин}, г) — Поли{анилин-со-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин}.

В поисках новых вариантов синтеза полииндолов исследователи создали внутримолекулярную циклизацию поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] (PCIPA), у которого тоже были исследованы электрофизические свойства и сенсорная чувствительность в данной работе, в присутствии полифосфорной кислоты (ПФК) [A13].

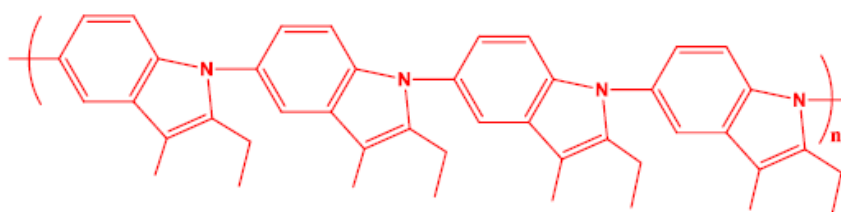


Рисунок 13. Поли(2-этил-3-метииндол) – полииндол [A13].

2.2. Методы создания плёнок и многослойных структур

Для создания плёнок производных фуллерена и производных полианилина из раствора применялась центрифуга CM-6M (Рис. 14) [A1-A18]. Полученные плёнки обладали толщиной менее 300 нанометров. Экспериментально были найдены параметры «обороты» и время вращения подложки для создания плёнок толщиной 150 нанометров.



Рисунок 14. Спин-коатинг. Центрифуга CM-6M

Для создания плёнок из порошков данных материалов применялась Ячейка Кнудсена. Ячейка Кнудсена представляет собой стеклянную колбу, запаянную с одной стороны. Размер внешний диаметр 7 мм с толщиной стенки 1 мм. Трубка с

длинной 19 мм. Вокруг колбы стеклоткань и намотана нихромовая нить в роли нагревателя. Температура внутри колбы откалибрована в зависимости от подаваемого тока на нить. Экспериментально было определено время, необходимое для напыления плёнки фуллерена толщиной 150 нм, оно составило 10 минут с включением к нему двух минут на постепенный шаговый 0,3 ампер разогрев.

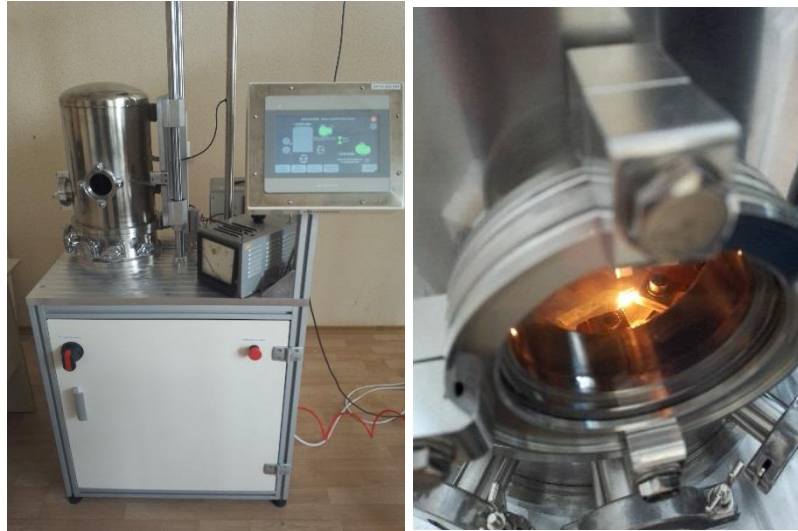


Рисунок 15. Термическое напыление в вакууме Универсальный вакуумный пост-250

Для создания плёнок алюминия применялся метод термического напыления в вакууме (Рис. 15) [A1-A18]. Для нагрева алюминия применялась вольфрамовая корзина. Благодаря выбору структуры с верхними электродами их толщина могла быть менее 350 нм, скорость роста плёнки контролировалась шаговой подачей тока за определённое время, чтобы избежать описанные проблемы в статьях проникновения металла сквозь полимер либо оксидный слой, процесс роста плёнки был медленный.

Изготовление органических полевых транзисторов (ОПТ либо OFET) двух видов с применением 3 различных веществ для сравнения (Рис. 16) [A11]. В обоих случаях применяли готовую подложку с проводящей плёнкой. Эта плёнка ITO, её могут получить благодаря магнетронному распылению сразу двух оксидов. В мою задачу было разрезать на удобные сантиметровые подложки стекло с ITO. Очистить в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой. Просушить

вертикально в печи при 200 градусах Цельсия. Иначе было трудно создавать плёнки диэлектрические из раствора AlO_x . Приходилось раскручивать подложку до 2100 оборотов в минуту и ждать две минуты максимального вращения. А настоящая оксидная плёнка получалась после обжигания в печи свыше трёхсот сорока градусов за два часа. Толщина измерена благодаря АСМ в районе четырёх сотен нм. Завершающим подготовительным этапом являлось напыление плёнок электродов сток-исток из алюминия, толщиной в четырёхсот-пятисот нм и длиной канала не более пятидесяти мкм. Обязательная часть создание плёнки из исследуемого вещества в одном варианте из растворов в другом из ячейки Кнудсена. Были три материала для активного слоя в полевом транзисторе C_{60} - (1), стирилфуллерен – (2) или РСВМ – (3) с толщиной сто пятьдесят нм (рис. 16).

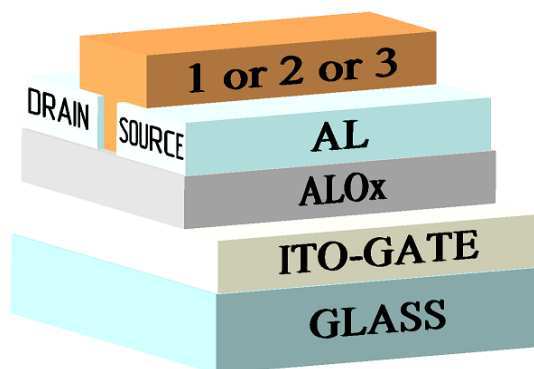


Рисунок 16. Структуры исследуемых полевых транзисторов.

Методика изготовления образцов фоторезисторных устройств. Подложка из стекла с проводящим слоем ИТО очищалась в растворе этанола, высушивалась в печи при температуре $50^\circ C$ - 10 минут. Сверху ИТО методом центрифугирования (spin-coating) из раствора наносилась плёнка полииндола. Время вращения составляло 2 минуты, скорость вращения для трёх образцов: 700-800-900 об/мин, соответственно. При этом толщина плёнок: 700, 500 и 400 нм соответственно. Полученные плёнки нагревались в печи до температуры $70^\circ C$ и находилась там 30 минут для испарения остатков растворителя. Сверху полииндола напыляли верхний контакт в виде плёнки алюминия, методом термического напыления в вакууме на установке ВУП-5. Контакт имеет форму разомкнутого квадратного

кольца с шириной стенок 1 мм, стороной 5 мм (рис. 17а), под АСМ увидели толщину этой плёнки четыреста пятьдесят нм [А9].

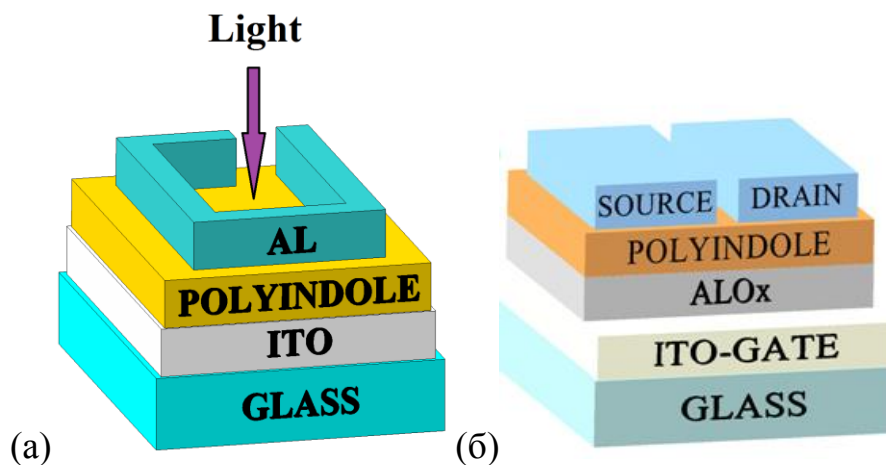


Рисунок 17. Структура фоторезистора (а) и фототранзистора (б).

Также были созданы образцы фототранзисторов на основе фуллерена и его производных (Рис. 18) [А8] и полииндольных плёнок со структурой, представленной на рис. 17б [А9]. В качестве подложки использовалось стекло, покрытое проводящим слоем ITO в качестве затвора. Подложки промывались в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой, промывались в этаноле и сушились грушей. Перед созданием необходимых плёнок подложки подвергались отжигу в муфельной печи при температуре 350°C. В качестве диэлектрика были созданы плёнки AlO_x толщиной 400 нм. Попытки создать плёнки AlO_x электрохимическим способом не увенчались успехом, плёнки растворялись и выпадали в осадок. В литературе встретился метод создания оксида алюминия из раствора методом центрифугирования. Первые две плёнки из раствора с 1х концентрацией AlO_x при именно двух тысячах оборотов в минуту в течение 30 с с последующим отжигом в муфельной печи в течение 2 ч при 360°C каждой плёнки, в отдельности. Затем были получены две плёнки из раствора 5-кратной концентрации при 3000 об/мин в течение 30 с с таким же отжигом. Полииндольную пленку создавали центрифугированием из раствора. Параметры центрифугирования – 800 об/мин, время вращения – 2 мин. После центрифугирования удаляли нагреванием остатки растворителя в печи за двадцать минут при 75°C. Завершающей плёнкой был алюминий. Из него были сделаны

электроды - исток и сток. В этом помогло термическое напыление на вакуумной установке. В транзисторах важны параметры длины и ширины канала они составляли пятьдесят микрон и два мм.

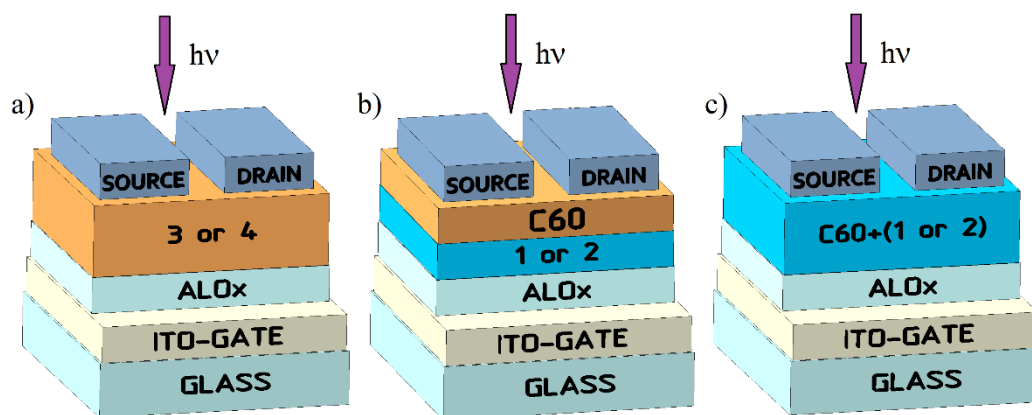


Рисунок 18. Структуры полевых транзисторов с пленками на основе чистого фуллерена (b), механической смеси (c) и производной (a).

Для фототранзисторов с плёнками фуллерена было сложнее. После создания оксидной плёнки алюминия были созданы структуры с отдельными слоями фуллерена и фоточувствительного вещества дитиениэтена, либо механическая смесь, либо сразу изготавливалась плёнка гибрида, то есть производной фуллерена.

Тонкие плёнки фуллеренпроизводных (Рис. 18а) были изготовлены методом spin coating из раствора хлороформа, концентрация 5%. Другие (рис. 18с) тонкие плёнки созданы из раствора, где была механическая смесь порошков фуллерена и фоточувствительного вещества. Параметры центрифугирования 600 оборотов в минуту, время вращения одна минута. Остатки растворителя удаляли нагреванием в печи при 40 °С в течение одного часа. В отдельных слоях (Рис. 18b) дополнительно наносился слой чистого фуллерена, который создавался методом термовакuumного напыления из ячейки Кнудсена при температуре ячейки 300 °С, масса фуллерена, закладываемого в ячейку – 10 мг. Расстояние между ячейкой и подложкой составляло 3 см. Последним слоем алюминиевые электроды с аналогичными параметрами [А8].

Толщина органических материалов и электродных плёнок оценивалась с помощью атомно-силовой микроскопии при помощи Nanoeducator II.

Поверхностные свойства активных слоёв анализировали так же с помощью Nanoeducator II [A1-A18].

2.3. Оборудование и условия измерения электрофизических свойств

Для соединения мультиметров и блоков питания с электродами получившихся электронных компонентов применялись прижимные контакты (Рис. 19) [A1, A6, A7-A9, A11]. Для защиты плёнок от повреждения на контактах был образован гладкий шар из припоя.

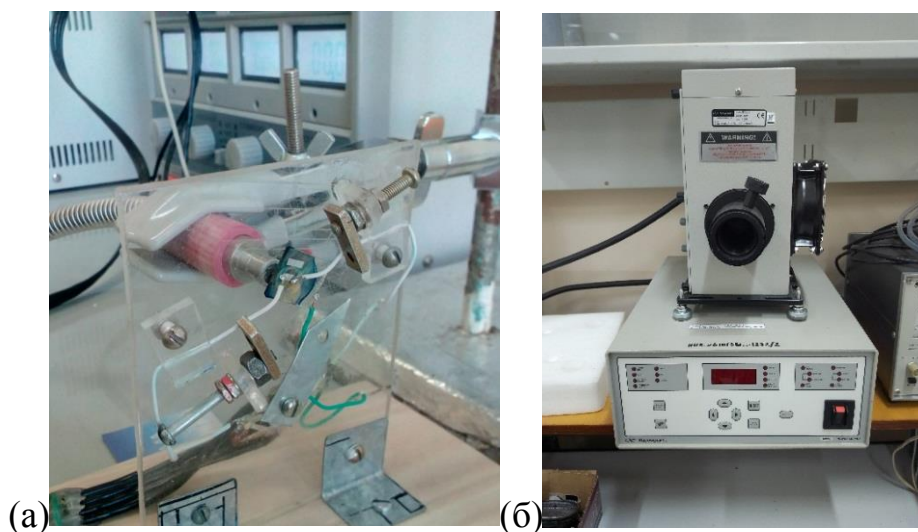


Рисунок 19. а) Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) с применением прижимных контактов, б) Первая проверка на симуляторе солнечного излучения

Для измерения вольтамперных характеристик полевых транзисторов применялись источник питания Mastech модели NY3005D-2, мультиметр DMM4020 для измерения тока [A11]. Полевой транзистор находился под колпаком для исключения изменений влажности и температуры во время измерений. В исследовании фототранзисторов и фоторезисторов использовались тот же источник питания, а мультиметр/амперметр GDM-8245 и источник света Hamamatsu LC8 с длиной волны три сотни пятьдесят нм (Рис. 16) [A8, A9].

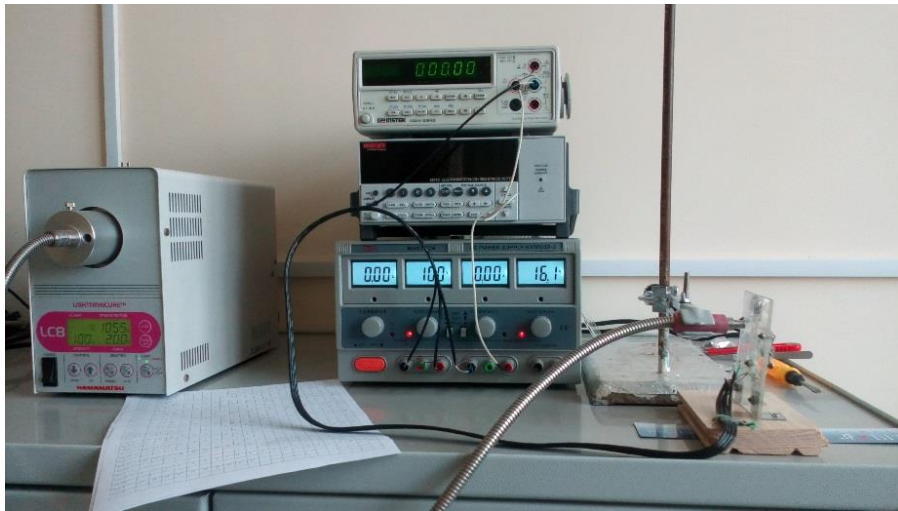


Рисунок 20. Стенд для измерения ВАХ фототранзисторов

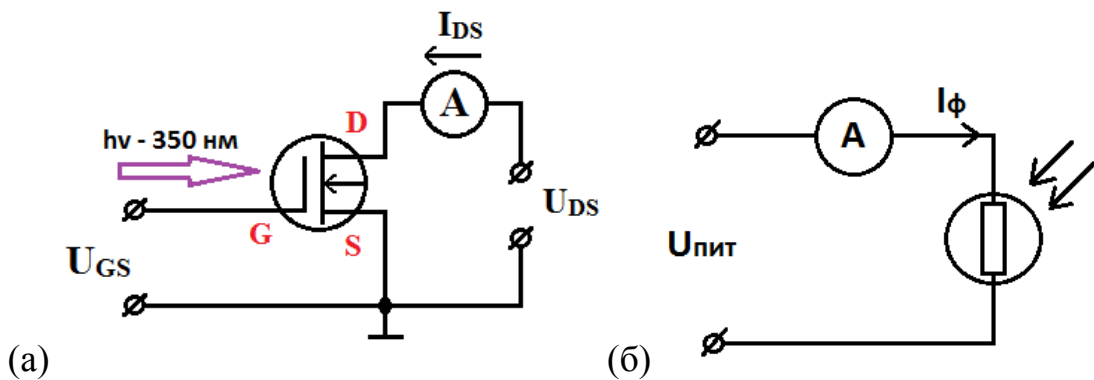


Рисунок 21. (а) Схема измерения транзисторных вольтамперных характеристик. Схема с общим истоком. Для фототранзисторов с облучением ультрафиолетом.
(б) Схема измерения ВАХ фоторезисторов

Исследование проводимости плёнок в зависимости от взаимодействующего с ней газа на специальном стенде (Рис. 22) [А3,А5,А10,А12-А14], под колпаком (3) находились образец (2) и контрольные датчики. Во время подготовки к измерениям сенсорных свойств, была проведена калибровка датчика MQ-135 (6) по инструкции. Отличие этого датчика необходимость предварительного нагрева. Все производные полианилина были исследованы при одинаковых условиях начальной влажности воздуха и температуры. При исследовании влияния аммиака контролировалась и влажность воздуха.

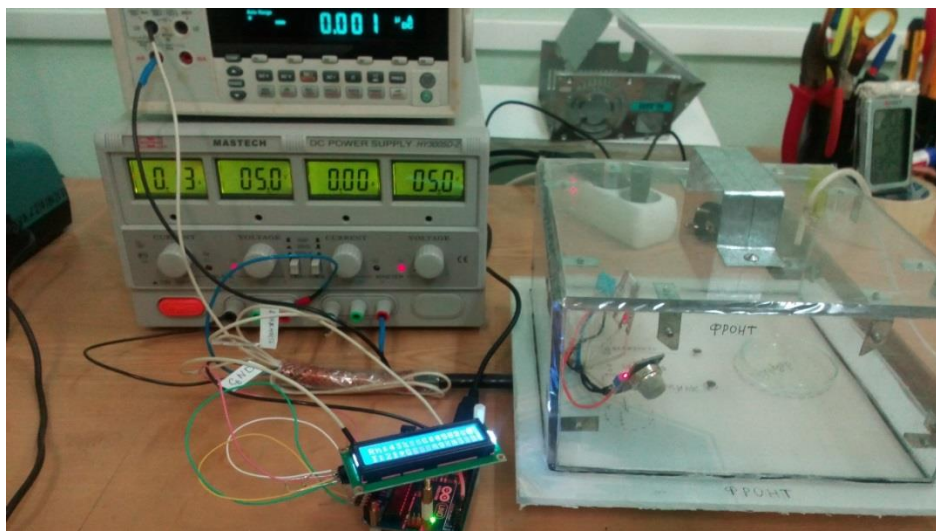


Рисунок 22. Стенд для измерения зависимости вольтамперных характеристик резистивных сенсоров от воздействия газов

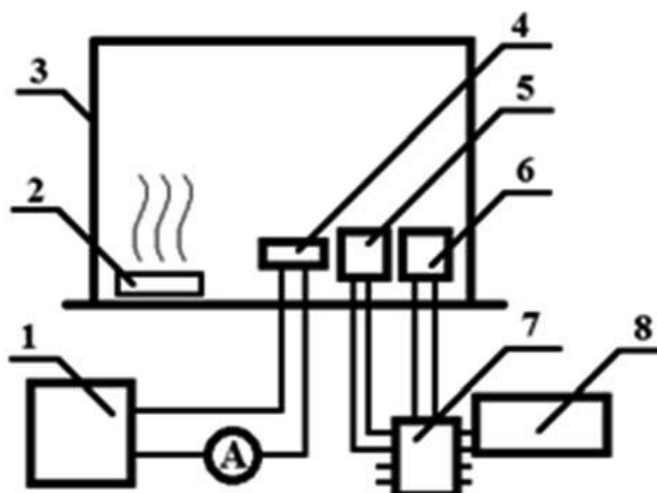


Рисунок 23. Блок-схема установки для исследования влияния газов на электрофизические свойства плёнок производных полианилина

В экспериментах для измерений применялось оборудование: источник питания Mastech модели NY3005D-2 (1), мультиметр DMM4020 (A - амперметр) для измерения тока и сопротивления. Для контроля относительной влажности и концентрации паров аммиака комплект программируемый контроллер Arduino Uno (7) – дисплей (8) - датчики (DHT-11 (5) и MQ135 (6)).

Вольтамперные характеристики (ВАХ) были измерены при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

2.4. Контроль морфологии поверхности плёнок

Толщину и структуру плёнки определяли с помощью атомно-силового микроскопа Nanoeducator II (Рис. 24) [A1-A18]. Все сканирования проводились на открытом воздухе и нормальной комнатной температуре. Так же применяли для исследования морфологии поверхности сканирующий электронный микроскоп (Рис. 25), где сканирование проходило под вакуумом.

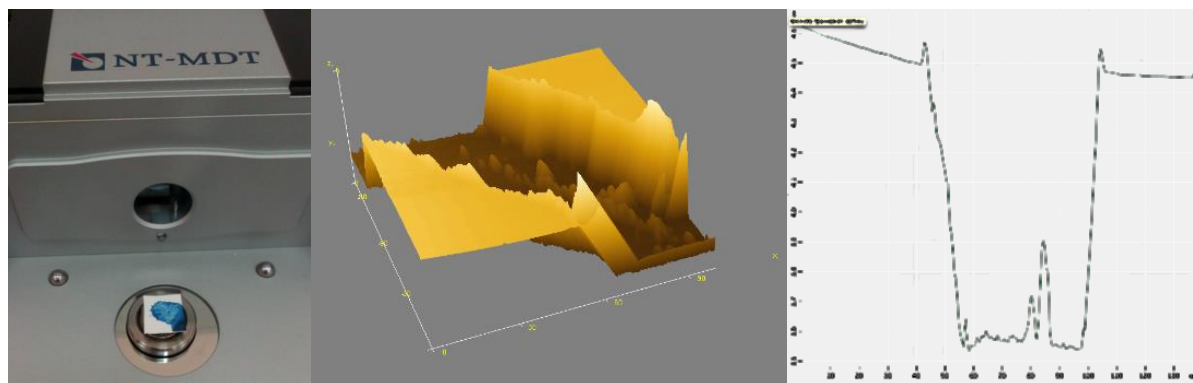


Рисунок 24. Исследование морфологии поверхности и измерение толщины пленок с помощью СЗМ Nanoeducator II



Рисунок 25. Сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira LMS

Благодаря применению СЗМ Nanoeducator II были получены исходные файлы морфологии и по ним, применяя программу Gwyddion, определяли среднеквадратичные шероховатости поверхности плёнок с погрешность менее 10 %.

2.5 Краткие выводы к главе 2

Исследовались 15 различных плёнок из отдельных веществ, механических смесей и гибридов (химически соединённых молекул разных типов). Исследовались три новые производные фуллерена и семь производных полианилина и полииндол, созданный из полианилина.

В первом случае новая производная фуллерена сравнивается с ранее созданной РСВМ в равных условиях. Создавались тонкопленочные полевые транзисторы.

Остальные производные фуллерена применены при создании полевых фототранзисторов. Отличительная черта веществ и экспериментов в фототранзисторах можно применить как одну плёнку на основе производной фуллерена с фотопреобразованием, также можно создать плёнку механической смеси фуллерена и фоточувствительного вещества, в третьих отдельные слои фуллерен как активный слой, а источник носителей заряда фоточувствительная плёнка. Физический смысл в фоточувствительном веществе дитиенилэтенах двойная связь этиленового мостика образует цикл с двумя соседними двойными связями в ароматическом кольце. При облучении эта система переходит в цикл из 6 атомов, наличие водородов в этом цикле создаёт условия для поглощения излучения и передачи энергии фотона электрону фотохромного вещества, тот в свою очередь спокойно переходит в свободное состояние, где на него начинает влиять электрическое поле и возникает фототок.

Были исследованы производные полианилина для применения в сенсорных устройствах с целью регистрации различных газов, либо измерение их концентрации. В частности были исследованы тонкие плёнки производных полианилина для измерения относительной влажности воздуха и концентрации паров аммиака.

Отличительным стал полимер под названием полииндол у него был спектр поглощения в ультрафиолетовой области, что предполагало изменение свойств под

облучением и на его основе созданы фоторезисторы и фототранзисторы измерены из вольтамперные характеристики и рассчитаны параметры.

Один из методов приведённых в литературном обзоре, был метод центрифугирования из раствора (спин-коатинг). В данной работе применена центрифуга Центрифуга СМ-6М. Полученные плёнки обладали толщиной менее 300 нанометров. Экспериментально были найдены параметры «обороты» и время вращения подложки для создания плёнок толщиной 150 нанометров. Для каждого органического материала это своё значение, на это ещё влияет применяемый растворитель. Например, для хлороформа в районе 800 оборотов в минуту оптимально, для толуола 1000 оборотов в минуту. Для нерастворимых полимеров из порошков данных материалов применял термическое напыление в вакууме из ячейки Кнудсена. Температура внутри колбы откалибрована в зависимости от подаваемого тока на нить. Экспериментально было определено время, необходимое для напыления плёнки фуллерена толщиной 150 нм, оно составило 10 минут с включением к нему двух минут на постепенный шаговый 0,3 ампер разогрев.

Контакты резисторов в сенсорных устройствах, сток-исток полевых транзисторов созданы при помощи термического нагрева в вакууме. Для нагрева металла применялась вольфрамовая корзина. Оборудование вакуумная установка Универсальный вакуумный пост-250. Их толщина могла быть менее 350 нм, скорость роста плёнки контролировалось шаговой подачей тока за определённое время, чтобы избежать описанные проблемы в статьях проникновения металла сквозь полимер либо оксидный слой, процесс роста плёнки был медленный. Материал электродов применён доступный алюминий чистотой 99,99 %

При изготовлении органических полевых транзисторов применяли готовую подложку с проводящей плёнкой ИТО. В мою задачу было разрезать на удобные сантиметровые подложки стекло с ИТО. Очистить в ультразвуковой ванне с дистиллированной водой. Просушить вертикально в печи при 200 градусах Цельсия. Если не отжечь было трудно создавать плёнки диэлектрические из раствора $AlOx$. Приходилось раскручивать подложку до 2100 оборотов в минуту и

ждать две минуты максимального вращения. А настоящая оксидная плёнка получалась после обжигания в печи свыше трёхсот сорока градусов за два часа. Толщина определена благодаря АСМ и равна четырём сотням нм. Завершающим подготовительным этапом являлось напыление плёнок электродов сток-исток из алюминия. Обязательная часть создание плёнки из исследуемого вещества в одном варианте из растворов в другом из ячейки Кнудсена. Были три материала для активного слоя в полевом транзисторе C_{60} - (1), стирилфуллерен – (2) или РСВМ – (3) с толщиной примерно сто пятьдесят нм.

Изготовление образцов фоторезисторных устройств. Подложка из стекла с проводящим слоем ИТО очищалась в растворе этанола, высушивалась в печи при температуре $50^{\circ}C$ 10 минут. Сверху ИТО методом центрифугирования (spin-coating) из раствора наносилась плёнка полииндола. Время вращения составляло 2 минуты, скорость вращения для трёх образцов: 700-800-900 об/мин, соответственно. При этом толщина плёнок: 700, 500 и 400 нм соответственно. Полученные плёнки нагревались в печи до температуры $70^{\circ}C$ и находилась там 30 минут для испарения остатков растворителя. Сверху полииндола напыляли верхний контакт в виде плёнки алюминия. Контакт имеет форму разомкнутого квадратного кольца с шириной стенок 1 мм, стороной 5 мм толщиной четыреста пятьдесят нм.

Также были созданы образцы фототранзисторов на основе фуллерена и его производных и полииндольных плёнок со структурой. Здесь подложка из стекла ИТО и оксид алюминия - подзатворный диэлектрик. Полииндольную пленку создавали центрифугированием из раствора. Параметры центрифугирования – 800 об/мин, время вращения – 2 мин в печи за двадцать минут при $75^{\circ}C$.

Для фототранзисторов с плёнками фуллерена было сложнее. После создания оксидной плёнки алюминия были созданы структуры с отдельными слоями фуллерена и фоточувствительного вещества дитиениэтена, либо механическая смесь, либо сразу изготавливалась плёнка гибрида, то есть производной фуллерена. Последним слоем алюминиевые электроды с аналогичными параметрами.

Для соединения мультиметров и блоков питания к электродам получившихся электронных компонентов применялись прижимные контакты. Для защиты плёнок

от повреждения на контактах был образован гладкий шар из припоя. Для измерения вольтамперных характеристик применялись источник питания Mastech модели NY3005D-2, мультиметр DMM4020 для измерения тока. Полевой транзистор находился под колпаком для исключения изменений влажности и температуры во время измерений. В исследовании фототранзисторов и фоторезисторов использовались тот же источник питания, а мультиметр/амперметр GDM-8245 и источник света Hamamatsu LC8 с длиной волны три сотни пятьдесят нм

Морфология плёнок и контроль толщины и длины зазора между контактами исследовалось и контролировалось при помощи сканирующего зондового микроскопа и сканирующего электронного микроскопа. Оборудование и программа: СЗМ Nanoeducator II были получены исходные файлы изображения морфологии поверхности плёнок органических материалов и по ним, применяя программу Gwyddion рассчитывались среднеквадратичная шероховатость, а определение толщины плёнок как в гвидионе, так и при непосредственном получении изображения в микроскопе на специализированной программе Scan Viewer. Одинаковые определения толщин в двух программах говорит о достоверности измерений.

Исследование проводимости плёнок в зависимости от взаимодействующего с ней газа. Во время подготовки к измерениям сенсорных свойств, была проведена калибровка датчика MQ-135 по инструкции. Отличие этого датчика необходимость предварительного нагрева. Все производные полианилина были исследованы при одинаковых условиях начальной влажности воздуха и температуры. При исследовании влияния аммиака контролировалась и влажность воздуха.

Глава 3. Свойства производных фуллерена и производных полианилина

3.1. Подвижности носителей заряда в тонких плёнках

В работе спроектированы, созданы и исследованы полевые транзисторы особенностью, которых является применение новой производной фуллерена - стирилфуллерен.

Сравнение характеристик полевых транзисторов изготовленных «сухим» методом для трёх веществ показало, что транзистор с полупроводниковым слоем на основе не модифицированного фуллерена C_{60} характеризуется самыми малыми значениями токов, достигающих 80 нА. Наилучшие результаты достигнуты для устройства с полупроводниковым слоем n-типа на основе РСВМ, в котором выходные токи в 3 раза превышают токи транзистора, созданного на основе стирилфуллерена, и в 9 раз на основе немодифицированного фуллерена (Рис. 50). Так же были анализированы кривые транзисторов с применением плёнок стирилфуллерена и РСВМ изготовленных «мокрым» методом. Стирилфуллерен показал увеличение своих характеристик в два с половиной раза.

Подвижность носителей в активном слое μ изготовленных ОПТ оценивалась по формуле (2)

$$I_{СИ} = (W/L)\mu C(U_3 - U_{ПОР})U_{СИ} \quad (2)$$

где W – ширина канала, L – длина канала, C – ёмкость на квадрат площади диэлектрика затвора AlO_x (для толщины 400 нм $C=8,9$ нФ·см⁻²), U_3 – напряжение затвора, $U_{СИ}$ – напряжение сток-исток, а $U_{ПОР}$ — пороговое напряжение. Пороговое напряжение находилось по корневой зависимости тока как и в работах [А1,А6-А9,А11].

Рассчитанные значения подвижностей носителей составили 0,002, 0,017 и 0,070 см²/В⁻¹·с⁻¹ для структур с n-полупроводниковым на основе немодифицированного фуллерена C_{60} , стирилфуллерена и РСВМ, соответственно [А11]. Полученные значения сопоставимы с аналогичными данными для транзисторов на основе фуллерена C_{60} .

Оценочные значения подвижности носителей составляют [A8] $\mu(\text{Separate } 2)=0,003 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(\text{Mixed } 2)=0,012 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(4)=0,043 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(\text{Separate } 1)=0,001 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(\text{Mixed } 1)=0,008 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(3)=0,014 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Separate это отдельные, Mixed это механическая смесь. Значения подвижности слоёв устройств с гибридными молекулами **3** и **4** (тип А) на порядок больше устройств с отдельными слоями (тип В). Сравнили значения с аналогичными работами, они оказались сопоставимы с литературными данными [A8], в работах с плёнками из производных фуллерена.

Оценочное значение подвижности носителей заряда в транзисторах с плёнкой полииндола составляет μ равное $0,016 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в районе таких значений встречаются в работах [A9]. Рассчитанные значения приведены ниже в таблице.

Таблица 3 Подвижности носителей заряда для всех пленок

Название исследуемых органических веществ	Подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Фуллерен C60	0,002
Стирилфуллерен	0,017
PCBM	0,070
Пирролидинофуллерен 3(H ₆) (А)	0,014
Раздельные слои фуллерена C60 и дитиенилэтена 1(H ₆) (В)	0,001
Механическая смесь фуллерена C60 и дитиенилэтена 1(H ₆) (С)	0,008
Пирролидинофуллерен 4(F ₆) (А) – перфторированный аналог	0,043
Раздельные слои фуллерена C60 и дитиенилэтена 2 (F ₆) (В)	0,003
Механическая смесь C60 и дитиенилэтена 2 (F ₆) (С)	0,012
Поли(2-этил-3-метилендол)	0,016

Исходя из приведённых значений подвижности носителей заряда, можно рассчитать предельную частоту переключений для изготовленных транзисторных структур в соответствие с формулой [A8]:

$$f = \frac{1}{2\pi} \frac{\mu V_{си}}{L^2}, \quad (2)$$

где L - длина транспортного канала, $V_{си}$ – напряжение исток – затвор, μ - подвижности носителей. Были получены следующие значения для сухого метода: 1,2 кГц и 7,6 кГц для стирилфуллерена и РСВМ соответственно. В случае мокрого метода для стирилфуллерена значение частоты переключений увеличивается почти на порядок – 8,9 кГц, а для транзистора на основе РСВМ немного уменьшается - 5,6 кГц. Расчёты для $f(\text{Separate } 2)=1,9$ кГц; $\mu(\text{Mixed } 2)=7,6$ кГц; $\mu(4)=27$ кГц; $\mu(\text{Separate } 1)=0,6$ кГц; $\mu(\text{Mixed } 1)=5$ кГц; $\mu(3)=8,9$ кГц. И для полииндола частота f равна 10 кГц.

Следует отметить, что эти значения не очень большие, что связано с большой величиной длины транспортного канала – 50 мкм. Как видно из формулы (2) уменьшение этого параметра в 100 раз приводит к увеличению частоты переключений на 4 порядка.

3.2. Фоточувствительность и фотопроводимость новых производных

Одной из перспективных направлений применения фуллерена является его использование в фототранзисторах. В данной работе спроектированы, созданы и исследованы полевые фототранзисторы. Уникальные тем, что использованы новые производные фуллерена с дитиенилэтенем. Также наличие фотолюминесценции и поглощения у полииндола означает возможность наблюдения и фотопроводимости. По измеренным вольтамперным характеристикам произведены расчёты светочувствительности и чувствительности для этих плёнок. Полииндол был синтезирован с использованием полианилина [A13].

Синтез исходных дитиенилэтена **1** и его перфторированного аналога **2** осуществлён с использованием методик широко описанных в литературе. Взаимодействие указанных фотохромов **1** и **2** с фуллереном C_{60} в присутствии

саркозина в условиях реакции Прато привело к формированию соответствующих пирролидинофуллеренов **3** и **4** [A8].

Сперва были исследованы фотохромные свойства дитиенилэтенов и пирролидинофуллеренов в растворах с толуолом. Все вещества характеризовались интенсивными полосами поглощения в ультрафиолетовой области. Положительные результаты спектрально-кинетических исследований гибридных молекул **3** и **4** позволили нам на следующем этапе изготовить и изучить характеристики фотоуправляемых органических полевых транзисторов (OFET), в которых слой с гибридной молекулой выполнял роль полупроводника и светорегулятора.

Реакция изготовленных транзисторов на внешнее воздействие оценивалась по характеристикам светочувствительности (P) и чувствительности (R). Значение P определяется как отношение фототока к темновому току:

$$P = I_{\Phi} / I_{\text{ТЕМН}} = (I_{\text{СВЕТ}} - I_{\text{ТЕМН}}) / I_{\text{ТЕМН}}, \quad (2)$$

где I_{Φ} - фототок, $I_{\text{СВЕТ}}$ - ток канала при освещении, $I_{\text{ТЕМН}}$ - ток стока в темноте.

Величина R определена как отношение между генерируемым фототоком и падающей оптической мощностью ($P_{\text{ОПТИЧ}}$); следовательно, чувствительность R может быть рассчитана как:

$$R = I_{\Phi} P_{\text{ОПТИЧ}} = (I_{\text{СВЕТ}} - I_{\text{ТЕМН}}) / (a E_{\text{ОПТИЧ}}), \quad (3)$$

где $E_{\text{ОПТИЧ}}$ - плотность мощности падающего излучения, a - площадь, доступная для падающего излучения.

Оценка светочувствительности P по уравнению (2) для дитиенилэтена **2** и его гибридной молекулы **4** в устройствах типа C, B и A составила 350, 920 и 4000, соответственно. Для фотохрома **1** и пирролидинофуллерена **3**, аналогичный показатель составил 200 (устройство типа C), 830 (для устройства типа B) и 1500 (устройство типа A). Для полииндола 1000 [A9].

Расчётные значения чувствительности R для гибридного соединения **4** и его прекурсора **2** составили 175 (OFET типа C), 460 (OFET типа B) и 2000 (OFET типа A) $\mu\text{A} \cdot \text{Вт}^{-1}$. Аналогичный показатель для гибрида **3** и его исходного дитиенилэтена **1** составил 100, 415 и 750 $\mu\text{A} \cdot \text{Вт}^{-1}$ для транзисторов типа C, B и A, соответственно

[A8]. Для полииндола $1000 \mu\text{A}\cdot\text{Вт}^{-1}$ [A9]. При расчётах в зависимости от размеров канала и мощности излучения площадь устройства, освещаемая светом, была рассчитана. Ее размер не превышал 10^{-3} см^2 . Это значение было рассчитано из паспортных характеристик источника УФ света Hamamatsu при плотности падающей мощности около $2\text{--}3 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$. Далее общая плотность излучения на фототранзисторе составила около 2 мВт [A8].

Таблица 4. Фоточувствительность и чувствительность

Название исследуемых органических веществ	Фоточувствительность, Р	Чувствительность, R, нА·Вт ⁻¹
Пирролидинофуллерен 3(H ₆) (А)	1500	750
Раздельные слои фуллерена C ₆₀ и дитиенилэтена 1(H ₆) (В)	830	415
Механическая смесь фуллерена C ₆₀ и дитиенилэтена 1(H ₆) (С)	200	100
Пирролидинофуллерен 4(F ₆) (А)	4000	2000
Раздельные слои фуллерена C ₆₀ и дитиенилэтена 2 (F ₆) (В)	920	460
Механическая смесь C ₆₀ и дитиенилэтена 2 (F ₆) (С)	350	175
Поли(2-этил-3-метииндол)	1000	500

По спектрам поглощения была исследована производная полианилина – полииндол. По результатам регистрации УФ-спектров и спектров флуоресценции на спектрофотометре Shimadzu 2600 и спектрофлуорофотометре RF-5301 PC Shimadzu с ксеноновой лампой мощностью 150 Вт . на возбуждения четырёхсот сорок нм исследовали раствор полииндола в диметилсульфоксиде (ДМСО) [A9].

Произошло образование полииндольного фрагмента, в полимерной цепи производного ПАНИ, на основе которого создавался полииндол, изменились физико-химические свойства. Спектры поглощения и фотолюминесценции полииндола (рис. 26) говорят нам о максимуме поглощения при двухсот

шестидесяти нм, что характерно для всего ряда полииндола. Спектры излучения говорят о фото испускании на длине волны примерно пятисот нм. Были проанализированы работы и в них близкие значения. Известно также, что полииндолы обладают фотолюминесценцией благодаря своей сопряжённой структуре (электронного облака в результате перекрывания негибризованных р-орбиталей) и индольный фрагмент в полианилиновой цепи влияет на интенсивности излучения. Высказано предположение, что обнаружение батохромного сдвига фотолюминесценции полииндола связано с изменением структуры полимера за счёт 1,5-соединения мономерных звеньев. Более того, образование такой индольной структуры в полианилине может вызвать электронное влияние на перенос электрона по полииндольной цепи, что проявляется в смещении в длинноволновую область.

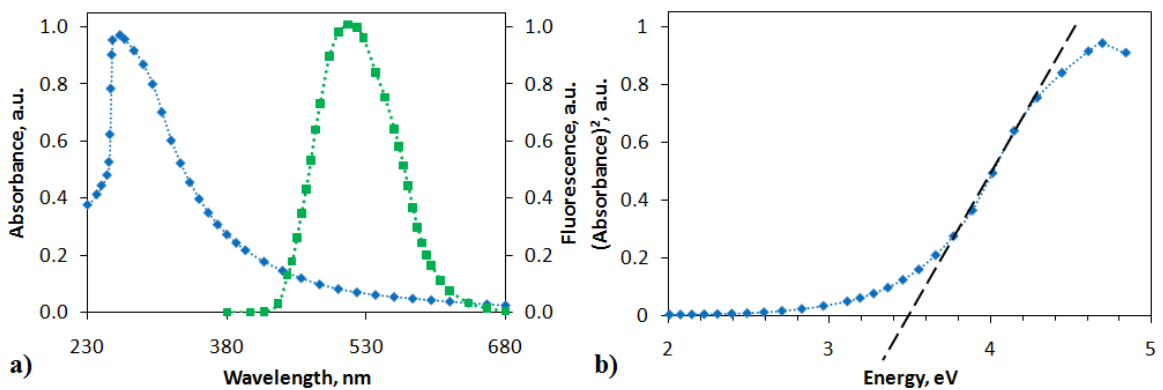


Рисунок 26. (а) Спектры поглощения (коротковолновая область) и фотолюминесценции (длинноволновая область) производного, (б) зависимость коэффициента поглощения от энергии $h\nu$.

Благодаря спектрам поглощения произвели оценку ширины запрещённой зоны. Судя по структуре и связям происходят межзонные прямые разрешённые переходы. О таком говорилось в работе [125]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

где α — коэффициент поглощения, A — константа, $h\nu$ — энергия фотона.

Тогда из графика, представленного на рисунке 26б, следует, что ширина запрещённой зоны E_g должна составлять 3,5 эВ. Это значение согласуется со значением E_g , полученным ранее с помощью квантово-химического расчёта [A9].

Для полииндола фотопроводимость при увеличении расстояния от светового источника до образца уменьшается в 4-5 раз. Зависимость тока от напряжения линейная.

3.3. Морфология и шероховатость плёнок

Учитывая, что подвижность носителей зависит от упорядочивания молекул плёнки на поверхности, а также с целью объяснения причин такого сильного отличия выходных и передаточных характеристик полученных устройств мы изучили морфологию плёнок, образуемых в результате вакуумного напыления РСВМ и стирилфуллерена на стеклянную подложку (рис. 27-28) [A11]. Анализ поверхности плёнок провели на сканирующем зондовом микроскопе в режиме атомно-силовой микроскопии. Толщина плёнок составляет ~ 150 нм.

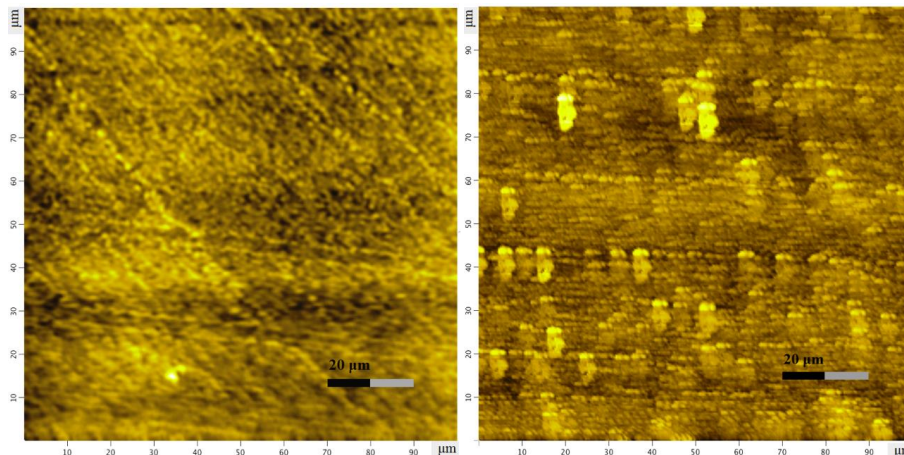


Рисунок 27. Изображение поверхности плёнок, полученных вакуумным напылением РСВМ (a) и стирилфуллерена (b) на стеклянную поверхность.

Как видно из рисунка 27, плёнка, образуемая в результате напыления РСВМ, имеет значительно меньшие размеры напыленных частиц, чем плёнка стирилфуллерена. Вероятно, это может быть обусловлено полимеризацией стирилфуллерена в условиях вакуумного напыления при высоких температурах. При этом плёнки РСВМ характеризуются также меньшей шероховатостью.

Учитывая полученные выше результаты, решено было получить плёнки РСВМ и стирилфуллерена при более щадящих условиях, а именно «мокрым» методом (spin-coating) (рис. 28) [A11]. Толщина плёнок составляет ~150 нм

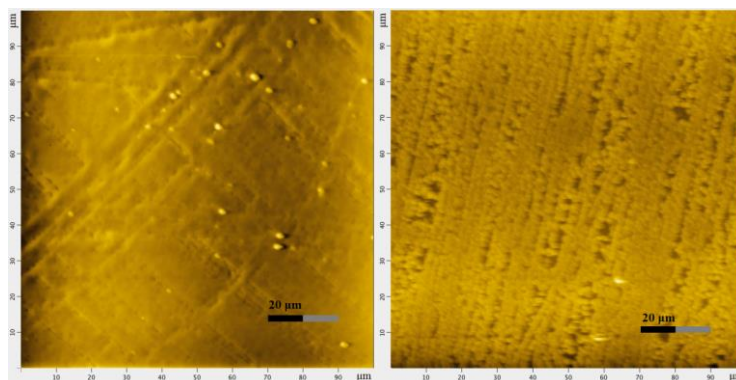


Рисунок 28. Изображение поверхности плёнок на основе РСВМ (a) и стирилфуллерена (b), полученных «мокрым» методом.

Установлено, что применение «мокрого» метода в случае стирилфуллерена действительно способствует формированию плёнки с более мелкими частицами, чем при вакуумном напылении. Одновременно, плёнки РСВМ, созданные в условиях центрифугирования из раствора существенно уступали плёнке РСВМ, полученной «сухим» методом. При этом, шероховатость плёнок РСВМ и стирилфуллерена, полученных «мокрым» методом существенно превышает аналогичные плёнки, образованные в результате вакуумного напыления (рис. 27). В статьях было описано, что на подвижности влияет упорядочение молекул на поверхности, о чем свидетельствует шероховатость. Если проанализировать приведённые результаты исследования поверхности плёнок, полученные на сканирующем зондовом микроскопе в режиме атомно-силовой микроскопии, то можно заметить, что транспортные слои, обладающие большими значениями подвижности носителей, как в случае вакуумного напыления, так и центрифугирования имеют меньшие значения шероховатости поверхности (Рис. 29).

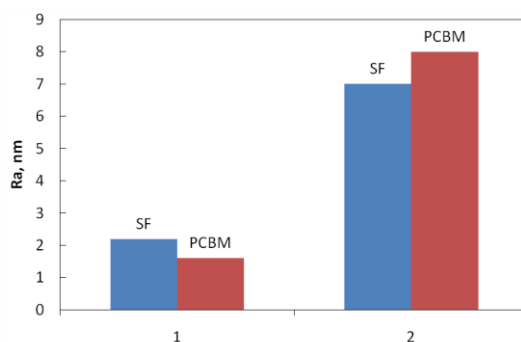


Рисунок 29. Влияние способа получения плёнок PCBM и стирилфуллере на среднюю шероховатость (1 – плёнок полученных «сухим» методом, 2 – плёнок полученных «мокрым» методом).

Для фототранзисторов с разным вариантом структуры из фуллере и фоточувствительного вещества получены АСМ изображения до облучения и после (Рис. 30-32) [А8]. Замечено увеличение шероховатости и падение тока у пленки из механической смеси.

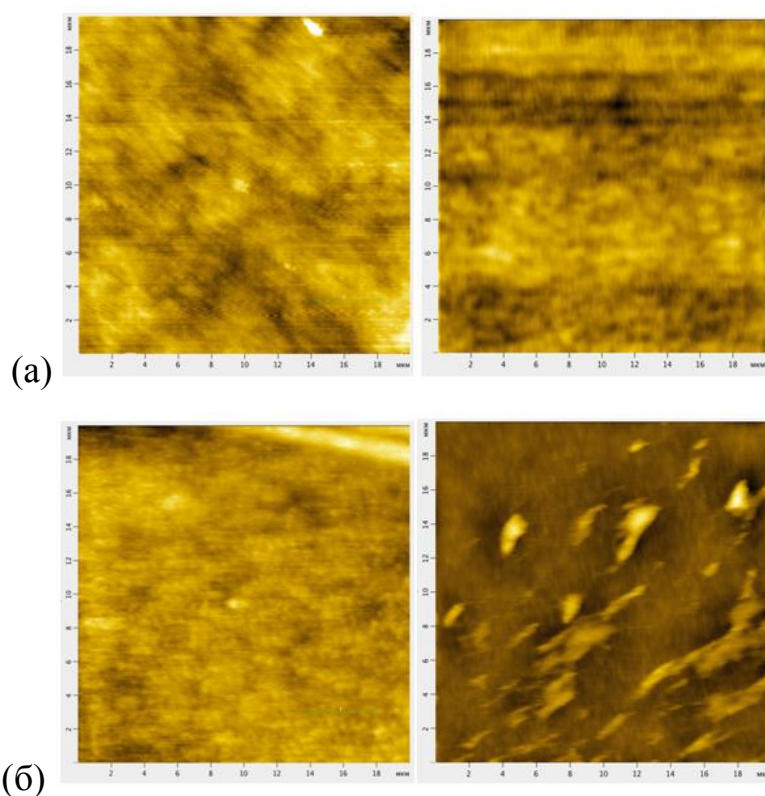


Рисунок 30. (а) Гибрид пирролидинофуллерен 3 (H_6) (А); (б) Гибрид пирролидинофуллерен 4(F_6) (А)

Гибриды ведут себя стабильно, шероховатость мало меняется.

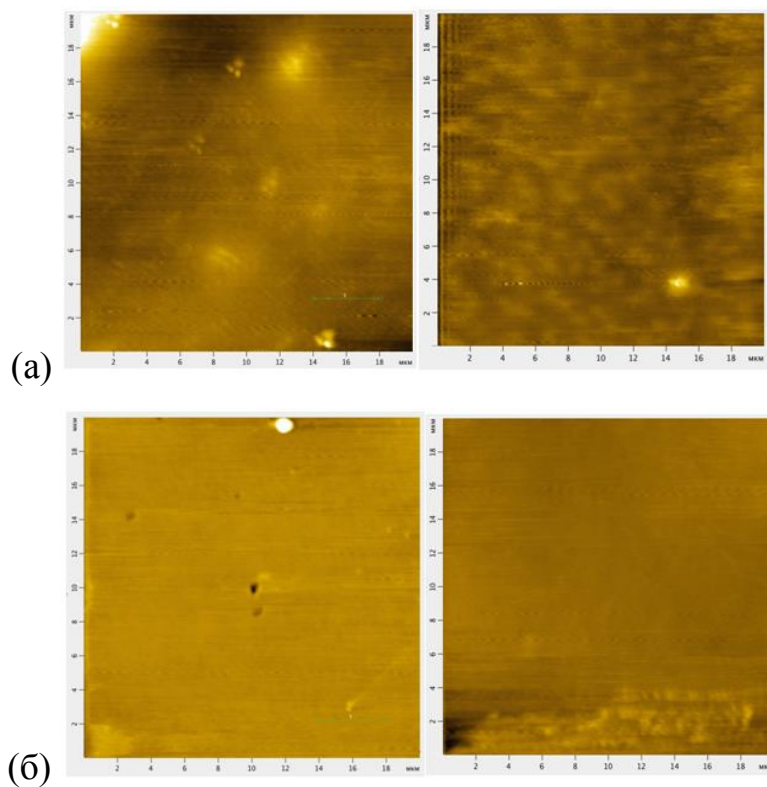


Рисунок 31. (а) Раздельные слои фуллерена С60 и дитиенилэтена 2 (F₆) (В); (б) Раздельные слои фуллерена С60 и дитиенилэтена 1(H₆) (В)

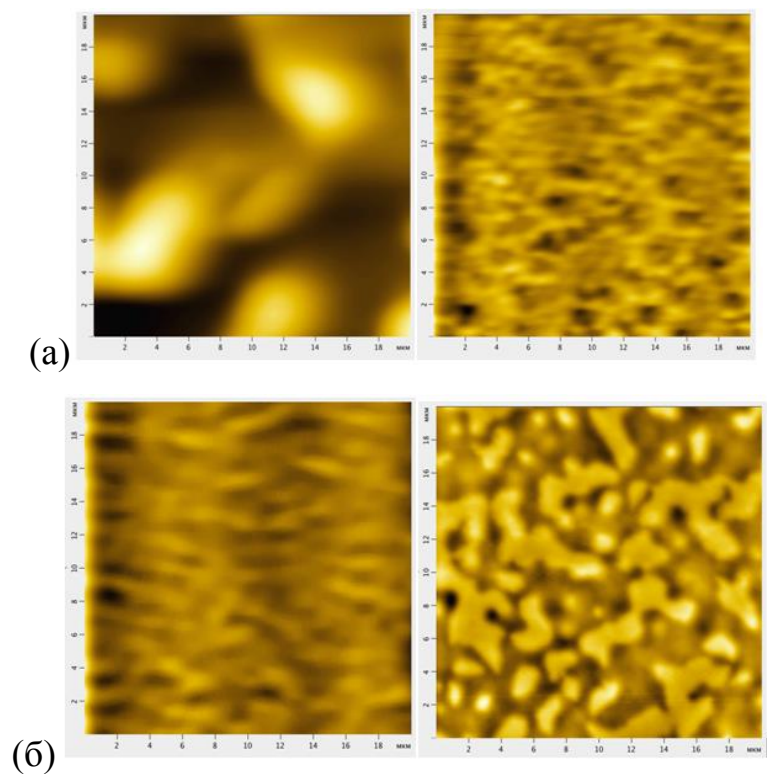


Рисунок 32. Механическая смесь фуллерена С60 и дитиенилэтена 2 (F₆) (С); (б) Механическая смесь фуллерена С60 и дитиенилэтена 1(H₆) (С)

Толщину плёнок полииндола контролировали с помощью атомно-силового микроскопа и она равна 200нм, 120нм, 80нм с увеличением скорости оборотов. Изображения поверхности плёнок представлены на рис. 33 [А9]. Изображения получены методом атомно-силовой микроскопии. Были рассчитаны среднеквадратическая шероховатость плёнок по площади. В зависимости от скоростей вращения 700, 800, 900 об/мин, соответствующие значения 18, 25 и 13 нм.

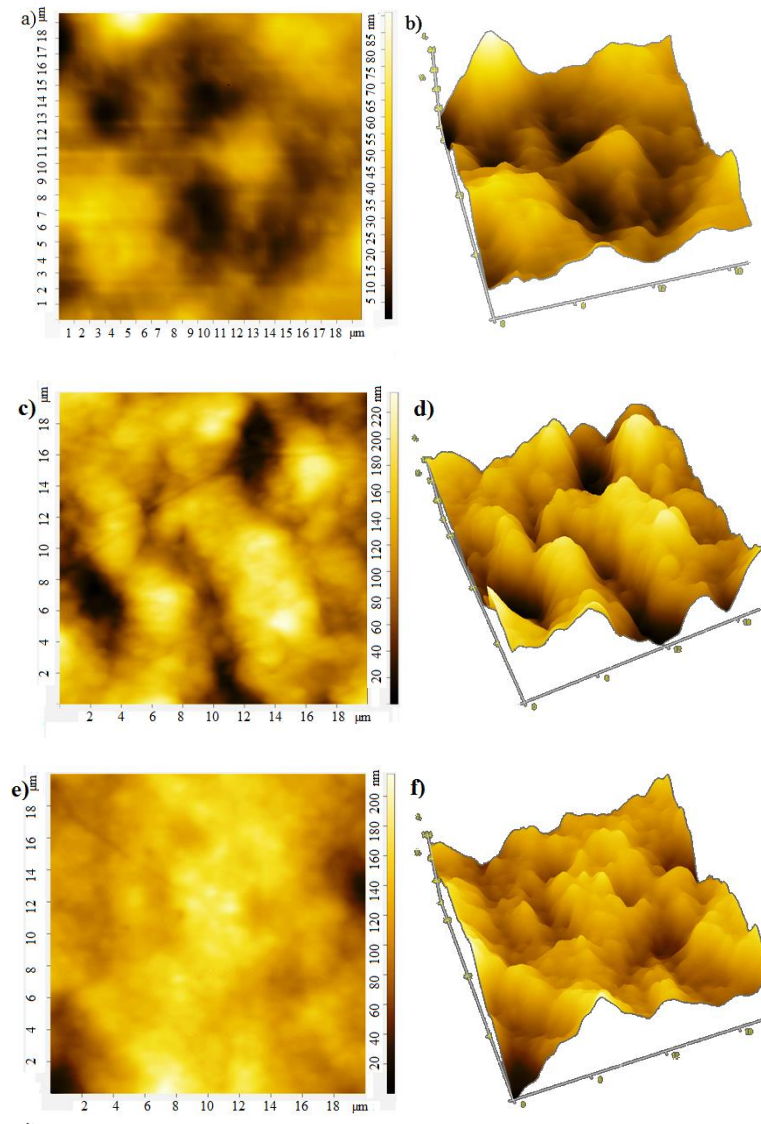


Рисунок 33.а.АСМ (а) 2D и (б) 3D изображение при скорости вращения 700 об/мин. б. АСМ (а) 2D и (б) 3D при 800 об/мин. в. АСМ (а) 2D и (б) 3D при 900 об/мин.

С увеличением скорости вращения однородность плёнки улучшается, шероховатость поверхности уменьшается. Видно и по шкале высоты Z уменьшение

высоты «холмов» поверхности. В одной из статей указывалось на то что увеличению подвижности носителей заряда связано с шероховатостью [A9], фототок также будет расти. Когда на поверхности имеются разветвлённые структуры, то шероховатость больше, а наличие перекрывающих друг друга полимерных цепочек проявляется эффект «затенения».

Таблица 5 Среднеквадратичная шероховатость тонких плёнок

Название исследуемых органических веществ	Среднеквадратичная шероховатость, нм
Фуллерен C ₆₀	7
Стирилфуллерен	Ячейка 31, Центрифуга 71
PCBM	Ячейка 10, Центрифуга 96
Пирролидинофуллерен 3(H ₆) (A)	0,25-1,1
Раздельные слои фуллеренC ₆₀ и дитиенилэтена 1(H ₆) (B)	0,18-1
Механическая смесь фуллерена C ₆₀ и дитиенилэтена 1(H ₆) (C)	0,12-3
Пирролидинофуллерен 4(F ₆) (A) перфторированный аналог	0,7-1,3
Раздельные слои фуллеренC ₆₀ и дитиенилэтена 2 (F ₆) (B)	0,17-1
Механическая смесь фуллерена C ₆₀ и дитиенилэтена 2 (F ₆) (C)	1,2-2,5
Поли(2-этил-3-метииндол) (MPIn)	32
Поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин] (P-PA)	2,4
Поли[2-(1-метилбутил)анилин] (P-MB)	3
Поли[2-(2-аминофенил)пентан-2-ол] (P-AP)	4,7

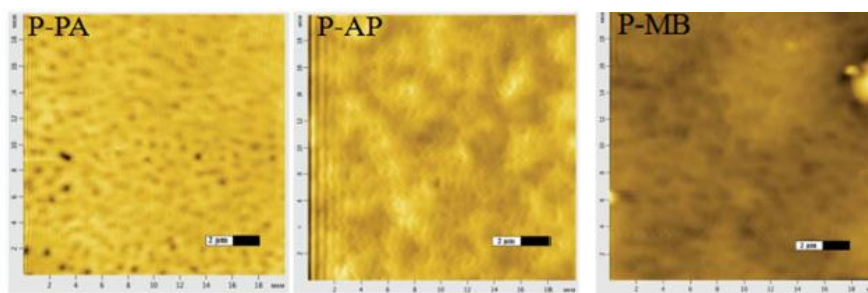


Рисунок 34. Поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин] (P-PA); Поли[2-(1-метилбутил)анилин] (P-MB); Поли[2-(2-аминофенил)пентан-2-ол] (P-AP) [A12]

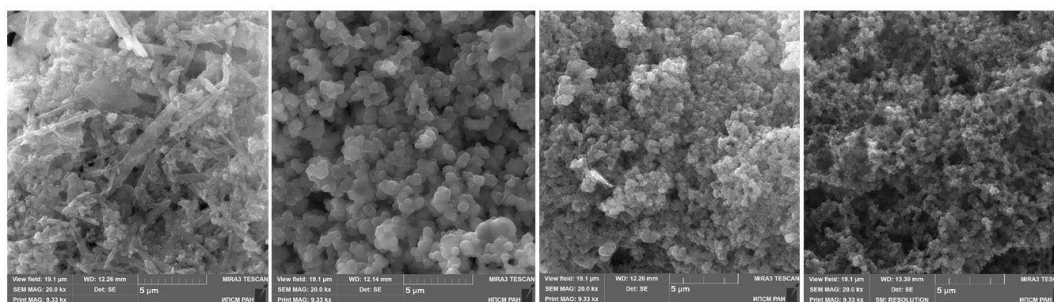


Рисунок 35. СЭМ-изображения образцов полученных (со)полимеров: 1 — PANI, 2 — Поли(анилин-со-орто-толуидин), 3 — Поли {анилин-со-2-(циклогек-2-ен-1-ил)анилин}, 4 — Поли {анилин-со-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин} [A5]

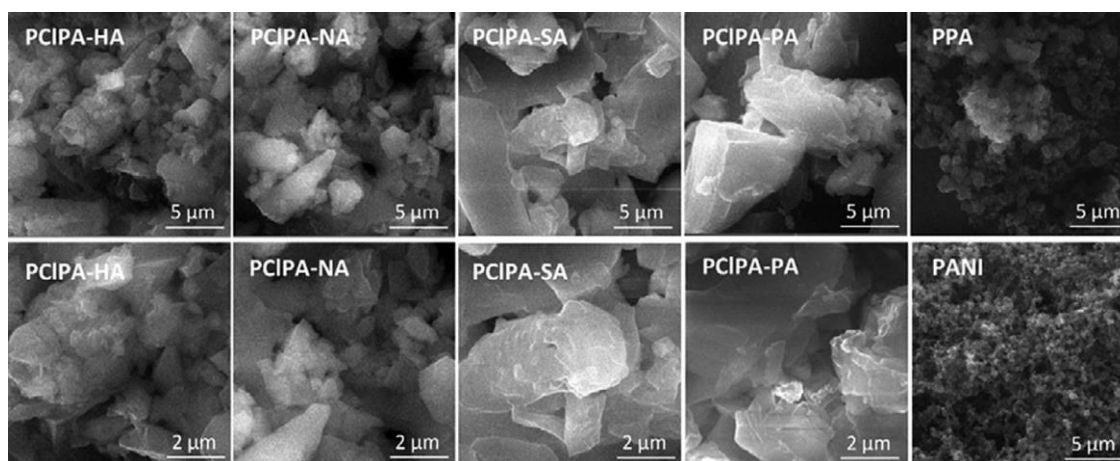


Рисунок 36. Структура со полимеров поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилина] [A14]

Размер эффективной площади поверхности, меньше при малых скоростях вращения, что приводит к уменьшению фототока, потому что фотоны попадают только на поверхностный слой, а скрытая за чешуёй площадь остаётся не используемой.

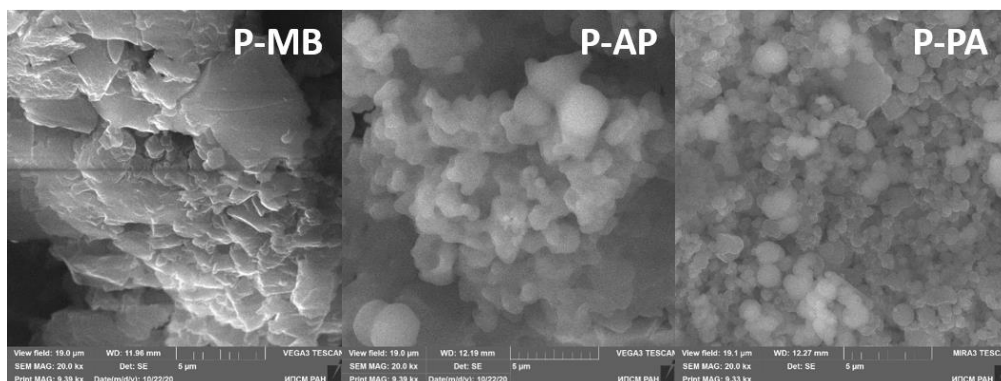


Рисунок 37. СЭМ-изображения полимеров [A12].

При исследовании проводимости плёнок P-MB, P-AP, P-PA от влажности замечена корреляция с данными из АСМ и СЭМ, P-AP, P-PA резко изменяли проводимость, а P-MB нет; при аммиаке лучшим оказался P-MB [A12].

3.4. Краткие выводы к главе 3

В ходе работы протестирована новая форма фуллерен производного в виде стирилфуллерена. Показано, что тонкие плёнки данного материала являются полупроводником n-типа. Продемонстрирована возможность использования тонких плёнок стирилфуллерена в качестве транспортного канала полевого транзистора. Опробованы два метода нанесения транспортного слоя: термическое вакуумное напыление с помощью ячейки Кнудсена («сухой метод») и центрифугирование («мокрый метод»). По экспериментам подвижности носителей заряда в транзисторах на основе тонких плёнок РСВМ в пределах одного значения независимо от метода нанесения плёнок. В транзисторах на основе стирилфуллерена подвижности увеличиваются почти на порядок при переходе с вакуумного напыления на метод центрифугирования.

Рассчитанные значения подвижностей носителей составили 0,002, 0,017 и 0,070 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{c}^{-1}$ для структур с n-полупроводниковым на основе не модифицированного фуллерена C_{60} , стирилфуллерена и РСВМ, соответственно [A11]. Полученные значения сопоставимы с аналогичными данными для транзисторов на основе фуллерена C_{60} .

Так же были анализированы кривые транзисторов с применением плёнок стирилфуллерена и РСВМ изготовленных «мокрым» методом. Стирилфуллерен показал увеличение своих характеристик в два с половиной раза.

Таким образом, нами впервые исследованы фотохромные пирролидинофуллерены, содержащие через бензильное соединение дитиенилэтен и его перфторированный аналог. В ходе сравнений свойств установлено, что синтезированные пирролидинофуллерены характеризуются сравнимой с исходными дитиенилэтенами эффективностью фотохромных превращений.

На основе фотохромных гибридных молекул изготовлены светорегулируемые органические полевые транзисторы, которые продемонстрировали достаточно высокую светочувствительность и чувствительность, быструю реакцию на облучение. Эти результаты представляют практический интерес для создания ячеек оптической памяти, оптронов и фотосенсоров.

Оценочные значения подвижности носителей составляют $\mu(\text{Separate } 2)=0,003 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(\text{Mixed } 2)=0,012 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(4)=0,043 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(\text{Separate } 1)=0,001 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(\text{Mixed } 1)=0,008 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\mu(3)=0,014 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Separate это отдельные, Mixed это механическая смесь. Значения подвижности слоев устройств с гибридными молекулами **3** и **4** (тип А) на порядок больше устройств с отдельными слоями (тип В). Сравнили значения с аналогичными работами, они оказались сопоставимы с литературными данными [А8], в работах с плёнками из производных фуллерена.

Оценочное значение подвижности носителей заряда в транзисторах с плёнкой полииндола составляет μ равно $0,016 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в районе таких значений встречаются в работах [А9].

Существенным преимуществом устройств, содержащих фотохромные гибридные молекулы является их производственный процесс, совместимый с современной печатной технологией производства органической электроники. Выявлено основное преимущество гибридных структур – это их высокая стабильность, что было подтверждено во время высокоскоростных испытаний с

многократным включением (ВКЛ и ВЫКЛ), которые отражают производительность устройства.

Для полианилинов фотопроводимость объясняется, что под действием света происходит перенос протона. При облучении (обычно ультрафиолетовым излучением), протон с гидроксильной группы переходит на азот и енольная форма переходит в возбуждённую цис-кето форму, которая быстро потом переходит в транс-кетоформу. Изомеризация протекает за сотни пикосекунд.

Благодаря спектрам поглощения произвели оценку ширины запрещённой зоны полииндола. Ширина запрещённой зоны E_g должна составлять 3,5 эВ. Это значение согласуется со значением E_g , полученным ранее с помощью квантово-химического расчёта полииндола.

Все измерения проводились при комнатной температуре и на открытом воздухе. Вещества продолжительное время сохраняли свои электропроводящие свойства. Слабое влияние кислорода является неоспоримым преимуществом изученных транзисторных структур на основе новых веществ по сравнению с большинством экспериментальных структур на основе других соединений, встречаются такие вещества с хорошей проводимостью только в инертном газе или сухом азоте с использованием перчаточного бокса. Для оптимизации рабочих характеристик изготовленных образцов фототранзисторных структур необходимы дальнейшие исследования транспорта, генерации и релаксации фотоиндуцированных носителей заряда. После этого возможно изготовление коммерческого фототранзистора на органическом материале.

Учитывая, что подвижность носителей зависит от упорядочивания молекул плёнки на поверхности, а также с целью объяснения причин такого сильного отличия выходных и передаточных характеристик полученных устройств мы изучили морфологию плёнок, образуемых в результате вакуумного напыления РСВМ и стирилфуллерена на стеклянную подложку. Анализ поверхности плёнок провели на сканирующем зондовом микроскопе в режиме атомно-силовой микроскопии. Как видно, плёнка, образуемая в результате напыления РСВМ, имеет значительно меньшие размеры напылённых частиц, чем плёнка стирилфуллерена.

Вероятно, это может быть обусловлено полимеризацией стирилфуллерена в условиях вакуумного напыления при высоких температурах. При этом плёнки РСВМ характеризуются также меньшей шероховатостью.

Толщину плёнок для фототранзисторов контролировали с помощью атомно-силового микроскопа и она равна 200нм, 120нм, 80нм с увеличением скорости оборотов. Изображения получены методом атомно-силовой микроскопии. Были рассчитаны среднеквадратическая шероховатость плёнок по площади. В зависимости от скоростей вращения 700, 800, 900 об/мин, соответствующие значения 18, 25 и 13 нм [A9]. С увеличением скорости вращения однородность плёнки улучшается, шероховатость поверхности уменьшается. В одной из статей указывалось на то, что увеличению подвижности носителей заряда связано с шероховатостью, фототок также будет расти, в данной работе это прослеживается. Когда на поверхности имеются разветвлённые структуры, то шероховатость больше, а наличие перекрывающих друг друга полимерных цепочек проявляется эффект «затенения». Размер эффективной площади поверхности, меньше при малых скоростях вращения, что приводит к уменьшению фототока, потому что фотоны попадают только на поверхностный слой, а скрытая за чешуёй площадь остаётся не используемой.

Для сенсорной чувствительности шероховатость имеет значение, для газа нет прямолинейности, поэтому большая шероховатость даёт возможность использовать большую площадь для реакции газа с аналитом. На АСМ и СЭМ изображениях отчётливо видно структуры полианилинов, их среднеквадратичная шероховатость соотносится с их изменением проводимости от влажности и аммиака.

Глава 4. Полевые транзисторы, фоторезисторы и фототранзисторы с плёнками на основе новых производных фуллерена и полианилина

4.1. Полевые транзисторы на основе фуллерена

Были проведены сравнения полевых транзисторов с разными активными слоями и методами изготовления этих слоёв, в сравнении помогли вольтамперные характеристики. На рисунке 38 и 39 приведены передаточные и выходные характеристики изготовленных транзисторов «сухим» способом (вакуумное напыление) нанесения полупроводниковых материалов [A11].

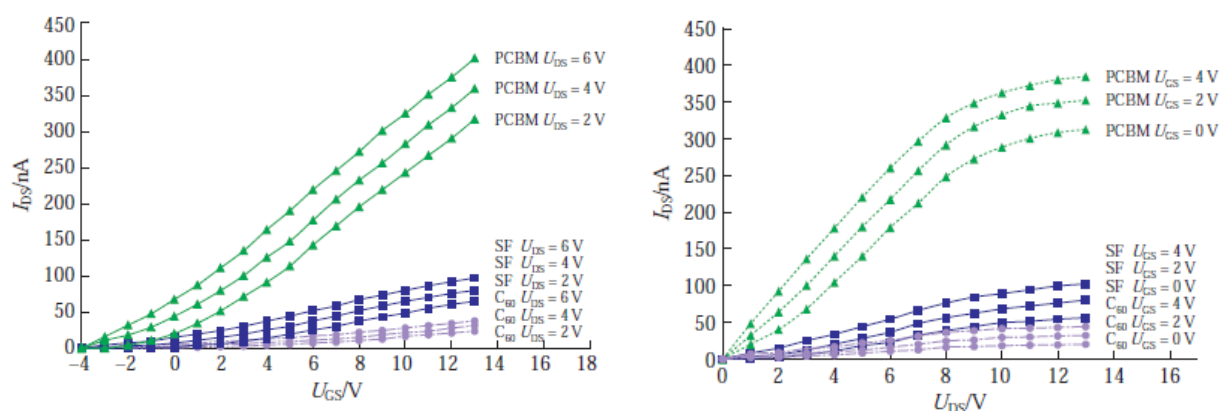


Рисунок 38. Передаточные характеристики полевого транзистора с проводящим слоем: C₆₀ (a), стирилфуллерен (b) и PCBM (c). Выходные характеристики полевого транзистора с проводящим слоем: C₆₀ (a), стирилфуллерен (b) и PCBM (c).

Из рисунков 38 и 39 видно, что при положительном напряжении на затворе наблюдается увеличение токов всех трёх типов транзисторов, что соответствует электронному типу проводимости транспортного канала OFET. На графиках присутствуют линейные и нелинейные участки характерные для транзисторов, отсутствие участков насыщения на выходных характеристиках устройств (рис. 39) может быть обусловлено наличием токов утечки.

На следующем этапе наших исследований мы решили изучить влияние «мокрого» способа получения плёнок на основе PCBM и стирилфуллерена на выходные и передаточные характеристики органических полевых транзисторов.

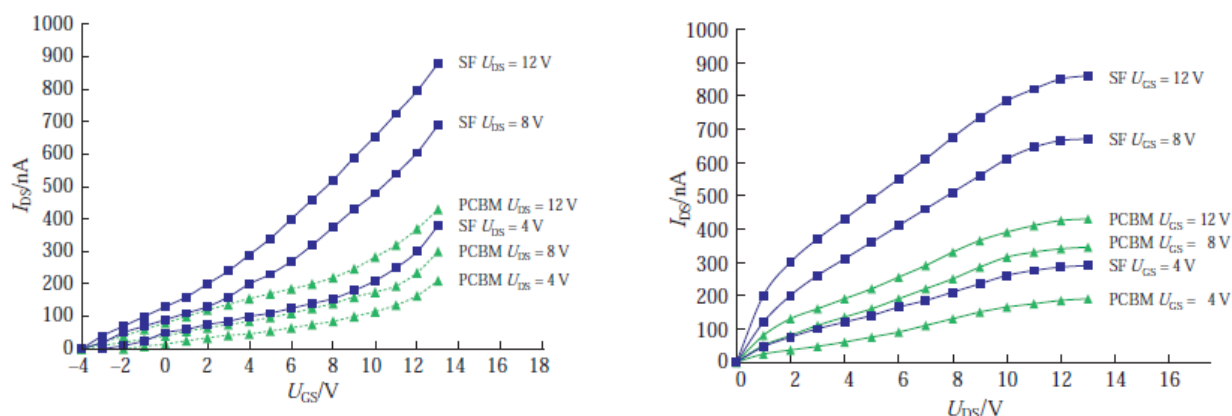


Рисунок 39. (а) передаточные и (б) выходные характеристики полевых транзисторов с проводящим слоем: стирилфуллерен (а) и РСВМ (b), полученные «мокрым» способом.

Результаты этих исследований продемонстрированы на рис. 39, из которых видно, что устройства со стирилфуллереном в результате применения щадящих условий изготовления в 2,5 раза увеличили свои выходные и передаточные характеристики. При этом подвижность носителей заряда улучшилась на порядок (табл. 3). Крутизна по передаточным характеристикам, отношение тока и напряжения, для плёнок из ячейки Кнудсена фуллерен $K=24$, стирилфуллерен $K=30$, РСВМ $K=68$; методом центрифугирования, стирилфуллерен $K=50$, РСВМ $K=37$;

4.2. Фототранзисторы с плёнкой производной фуллерена

Для проверки применения фуллерена и его производных в виде фоточувствительного слоя одновременно, для сравнения были изготовлен многослойный транзистор, в котором полупроводник (фуллерен C_{60}) и светорегулятор (исходное соединение **1** или **2**) находились в отдельных либо смешанных слоях (рис. 40) [A8].

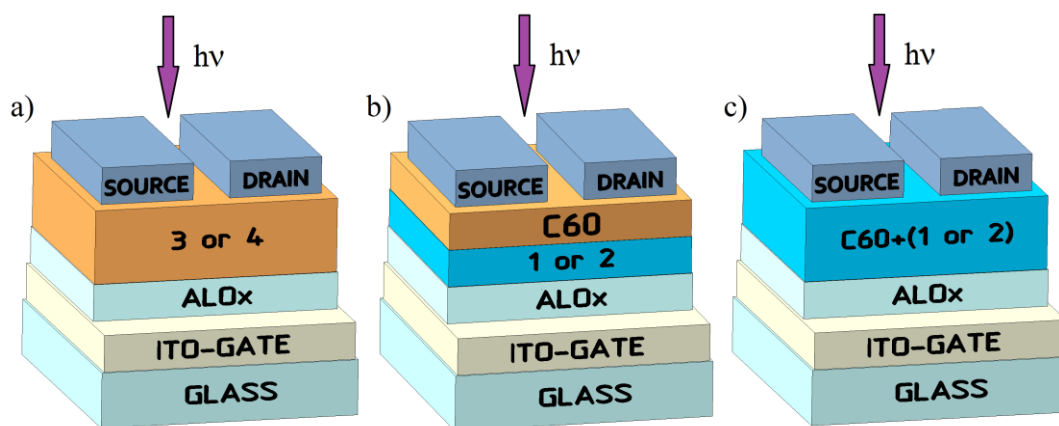


Рисунок 40. Многослойные структуры органических полевых фототранзисторов на основе гибридных соединений **3** и **4** (тип А) (a), отдельных слоёв фуллерена C₆₀ и дитиенилэтеннов **1** и **2** (тип В) (b), механической смеси C₆₀+**1** или **2** (тип С) (c).

Исследование вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов показало, что при отсутствии облучения токи в фототранзисторах всех трёх типов не превышают 1 нА или имеют такой же порядок величины. При облучении УФ-светом (350 нм) в поле зазора транзистора ток сток-исток увеличивается на два порядка для отдельных и смешанных слоёв фуллерена C₆₀ и дитиенилэтена **1-2** и на три порядка для слоёв пирролидинофуллерена **3-4**, таким образом, отношение тока $I_{\text{вкл}}/I_{\text{выкл}}$ составляет порядка 100 и 1000 раз, соответственно.

На рис. 41 и 42 показаны передаточные и выходные характеристики изготовленных органических полевых фототранзисторов (ОПФТ). Во всех случаях токи для устройств, содержащих гибридные молекулы превышали значения тока для структур с отдельными слоями на порядок. Увеличение токов в созданных ОПФТ наблюдается при положительном напряжении на затворе, что соответствует типу электронной проводимости транспортного канала ОПФТ. Зависимости нелинейны. Выходные характеристики показывают, что при больших напряжениях наблюдается переход в область насыщения.

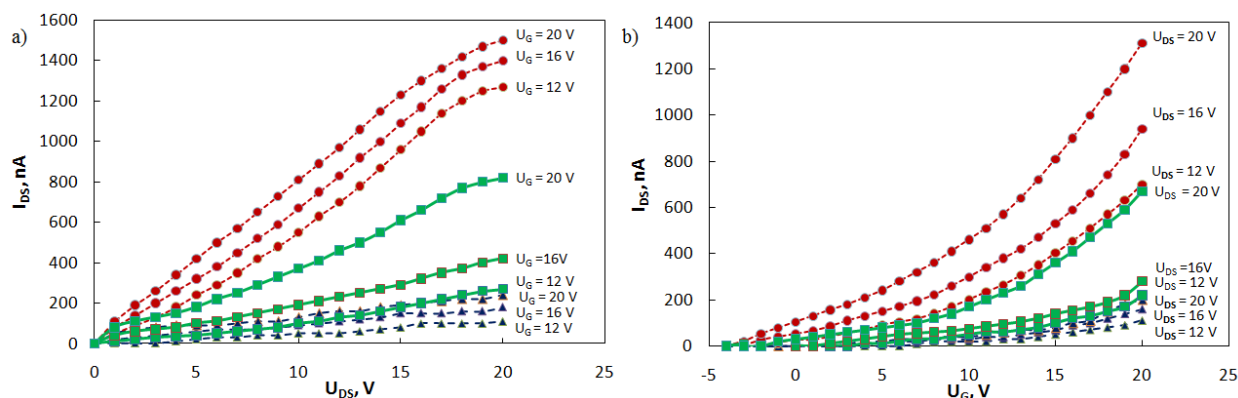


Рисунок 41. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики ОПФТ на основе пирролидинофуллерена **3** (круглые точки), отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **1** (треугольные точки), механическая смесь C_{60} и дитиенилэтена **1** (квадратные точки).

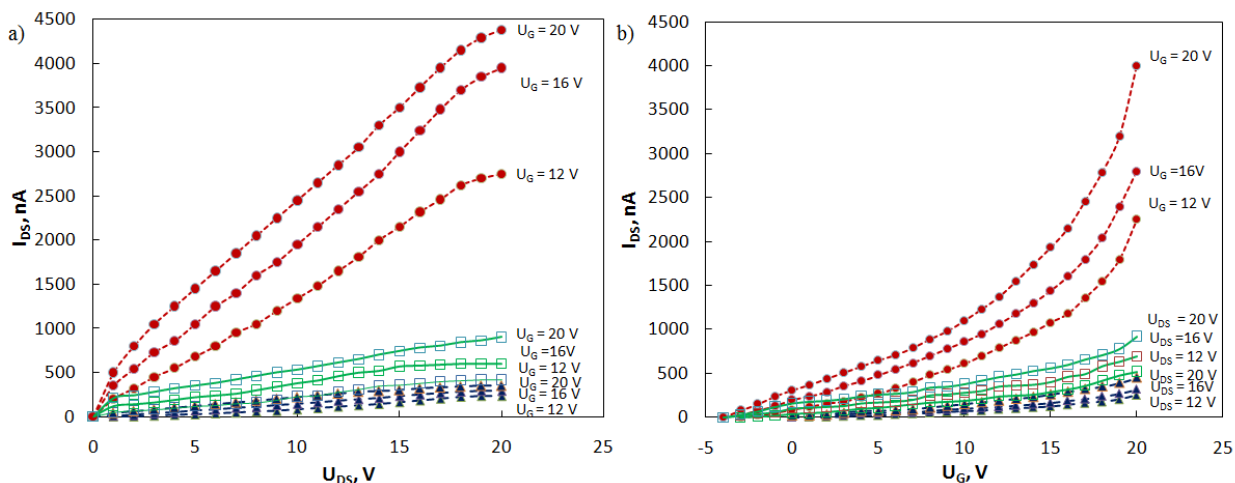


Рисунок 42. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики ОПФТ на основе пирролидинофуллерена **4** (круглые точки), отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **2** (треугольные точки), механическая смесь C_{60} и дитиенилэтена **2** (квадратные точки).

Крутизна по передаточным характеристикам, отношение тока и напряжения, для шести видов транзисторов пирролидинофуллерена **3** $K=31$, отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **1** $K=5$, механическая смесь C_{60} и дитиенилэтена **1** $K=7$; пирролидинофуллерена **4** $K=111$, отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **2** $K=11$, механическая смесь C_{60} и дитиенилэтена **2** $K=17$.

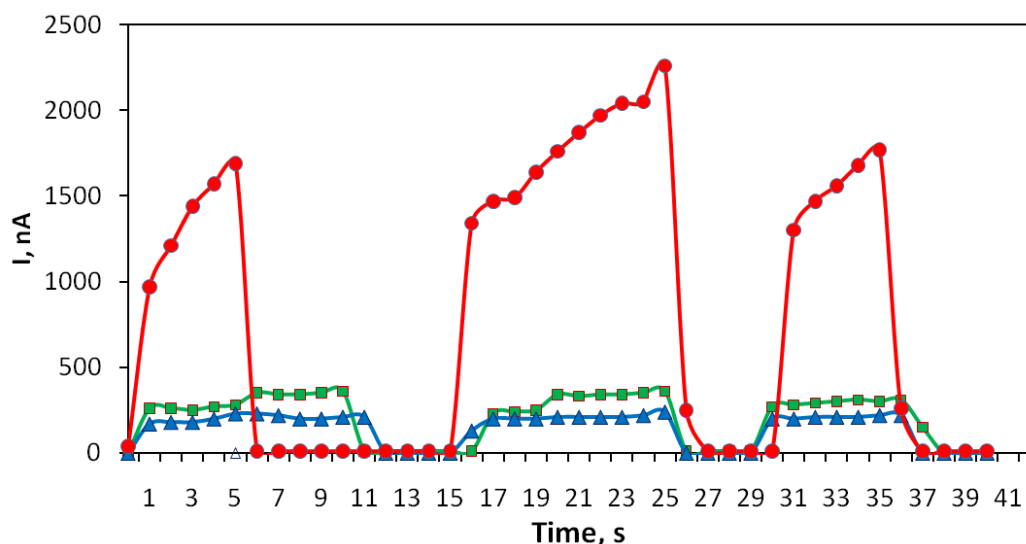


Рисунок 43. Кинетика увеличения (под облучением) и уменьшения (без него) токов I_{DS} для ОПФТ пирролидинофуллерена **4** (круглые точки), отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **2** (треугольные точки), а также смешанных слоёв C_{60} и дитиенилэтена **2** (квадратные точки).

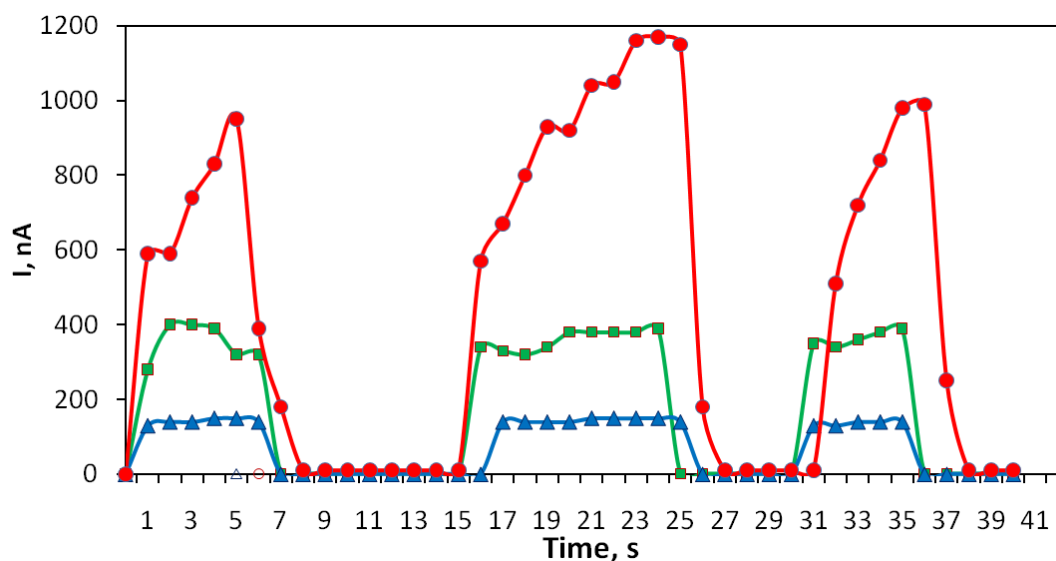


Рисунок 44. Кинетика увеличения (под облучением) и уменьшения (без него) токов I_{CI} для ОПФТ пирролидинофуллерена **3** (круглые точки), отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **1** (треугольные точки), а также смешанных слоёв C_{60} и дитиенилэтена **1** (квадратные точки).

На рис. 43-44 кинетика релаксации тока I_{CI} исследованных ОПТ при включении и выключении облучения ($2-3 \text{ Вт см}^{-2}$, 350 нм). При этом питание транзистора $V_{CI} = 16 \text{ В}$ и $V_3 = 16 \text{ В}$. Выходной ток зависит от времени облучения

токопроводящего канала, максимальное значение с отдельными и гибридными слоями достигается через 1 с и 7 с после включения света, соответственно. Исходное состояние транзисторов восстанавливается в течение 1-2 с после выключения активирующего излучения. Из приведённых рисунков видно, что устройства, изготовленные на основе перфторированного аналога дитиенилэтена **3** и его гибридного соединения **4** характеризуются значениями в 4-5 раз большими, чем транзисторы, полученные из дитиенилэтена **1** либо его гибрида **3**. Одновременно, данные графиков вольт-амперных характеристик (рис. 5 и 6) изготовленных устройств свидетельствуют о возможности многократного переключения между включённым и выключенным состояниями с сохранением своих электрических характеристик, что говорит об их стабильности и надёжности [A8].

4.3. Фоторезисторы и фототранзисторы с плёнкой полииндола созданного с использованием полианилина

В статье [A13] описано синтезирование полииндола с использованием полианилина.

На основе ВАХ построены графики проводимости. По графикам (Рис. 45) видно, что фотопроводимость образцов увеличивается почти на 2 порядка по сравнению с темновой проводимостью. По-видимому, при центрифугировании скорость вращения влияет на однородность и толщину плёнок, что в свою очередь оказывает влияние на фотопроводимость [A9].

На рис. 46 представлены вольтамперные характеристики одного из образцов в зависимости от расстояния от светового источника. Согласно спектральным характеристикам Hamamatsu LC8 при расстоянии 10 мм плотность мощности излучения равна 3500 мВт /см², при 20 мм - 1050 мВт /см², при 30 мм - 350 мВт /см². Фотопроводимость при увеличении расстояния от светового источника до образца уменьшается в 4-5 раз.

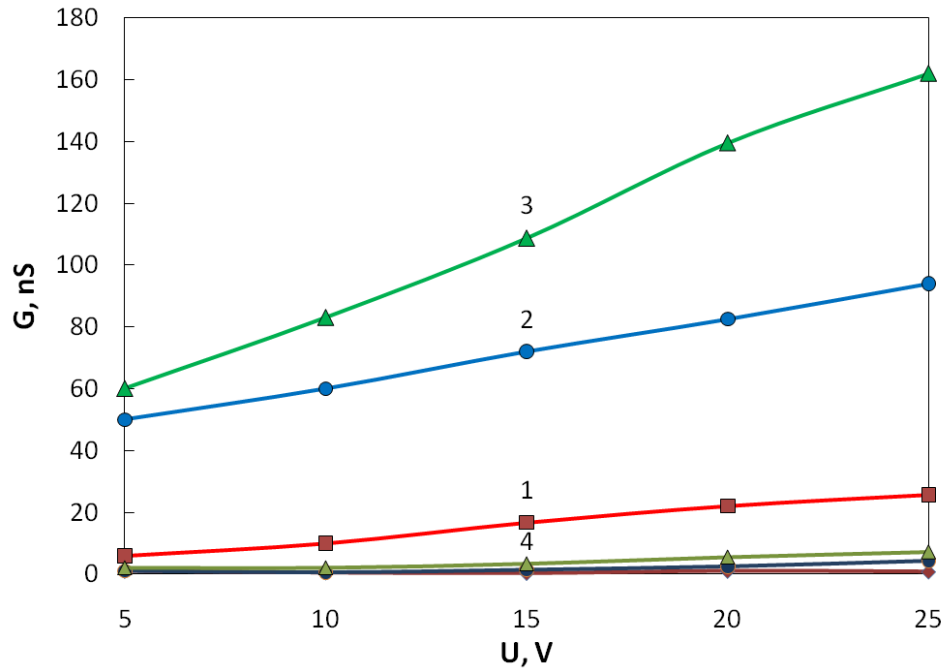


Рисунок 45. Зависимость проводимости от напряжения кривые 1-2-3 получены при облучении, кривые 4 – темновая проводимость. 1 – плёнка, созданная при 700 об/мин; 2 – плёнка, при 800 об/мин; 3 – плёнка, при 900 об/мин.

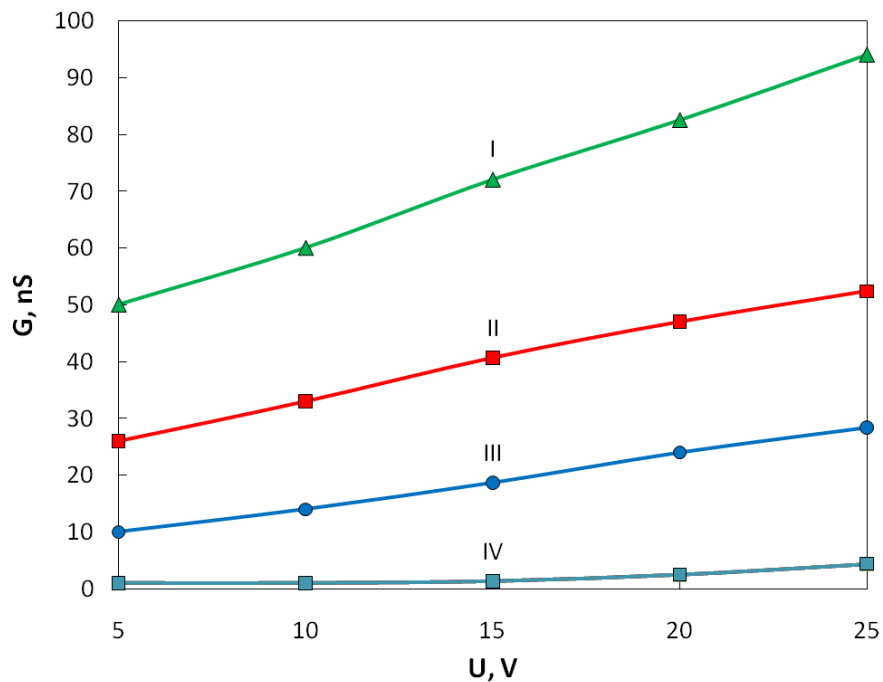


Рисунок 46. Зависимость фотопроводимости от напряжения кривые I-II-III, кривая IV – темновая проводимость плёнки, созданной при 800 об/мин. Расстояние от выхода светового пучка до образца: I – 10 мм; II – 20 мм; III – 30 мм.

Темновой ток фоторезисторов с таким веществом порядка 1 нА [А9]. На рис. 47 представлены зависимости фототока образцов, полученных методом центрифугирования, при трёх разных скоростях вращения от квадратного корня из плотности мощности излучения. При ультрафиолетовом облучении величина фототока выше по сравнению с темновой поднимается с единиц наноампер до единиц микроампер. В экспериментах энергия УФ-квантов равна 3,4 эВ. При исследовании поглощения и флюоресценции определили ширину запрещённой зоны и она сопоставима с энергией квантов. Фотопроводимость - это образование электронно-дырочных пар носителей заряда. Под действием электрического поля носители начинают двигаться к противоположным полям и мы наблюдаем проводимость тонких плёнок, а под ультрафиолетом увеличение проводимости. Были проведены эксперименты с различными расстояниями от 10 до 30 мм при этом замечено фотопроводимость снижается в 3–4 раза. Расстояние было различно от устройства до источника излучения, по паспорту равно определённой мощности излучения.

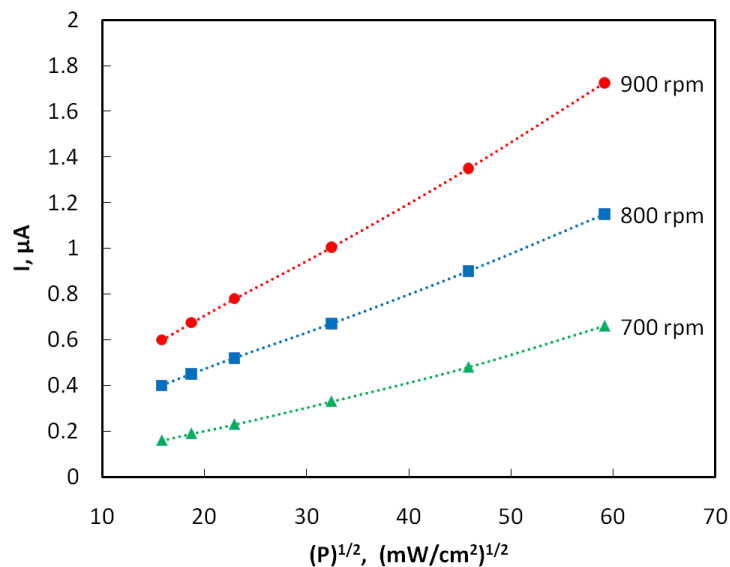


Рисунок 47. Зависимости фототока от квадратного корня из плотности мощности излучения для плёнок, полученных при различных скоростях центрифугирования.

Напряжение между электродами $U = 10 \text{ В}$.

Данное явление уже замечено в статье при межзонной квадратичной рекомбинации, стационарная концентрация генерируемых светом носителей, а

также фотопроводимость и фототок подчиняются корневой зависимости от интенсивности светового потока P . Нами проверено, по графикам мы наблюдали такую зависимость из результатов экспериментов.

Для определения полезности данного материала в фоторезисторах и фототранзисторах рассчитали квантовую эффективность η по формулам: $\eta = n/N$, $n = I/e$, $N = W/(hc/\lambda)$, $W = q \cdot s$, где n – число фотоэлектронов, возникающих в единицу времени, N – число фотонов, падающих на поверхность фоторезистора в единицу времени, I – величина фототока, e – заряд электрона, W – энергия излучения, падающего на всю площадь фоторезистора, $s = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$ в единицу времени; $q = 35\,000 \text{ Вт/м}^2$ — плотность потока излучения, $\lambda = 350 \text{ нм}$ — длина волны излучения. Для примера рассчитаем квантовую эффективность образцов, полученных центрифугированием при скорости 800 об/мин ($I = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ А}$, $n = I/e = 1,15 \cdot 10^{-6} \text{ А} / 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ А/с} = 0,719 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $W = q \cdot S = 35\,000 \text{ Вт/м}^2 \cdot 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 = 1,94 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$, $N = W/(hc/\lambda) = 1,94 \cdot 10^{-3} \cdot 350 \cdot 10^{-9} \text{ м} / 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} = 3,42 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\eta = n/N = 0,719 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} / 3,4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} = 0,0021$). Квантовая эффективность η оказалась порядка 10^{-3} , т.е. несколько выше, чем у нафталина [А9].

Изучена кинетика фотоотклика тонкоплёночных структур на основе полииндола. Для её определения измерялось изменение фотопроводимости при подаче последовательности прямоугольных световых импульсов длительностью 5, 10 и 5 с. Результаты представлены на рисунке 48. Оказалось, что фотоотклик транзистора хорошо отслеживает форму световых импульсов и времена нарастания и спада импульса фототока не превышают 1 с. По кинетике видно влияние скорости вращения при центрифугировании на время нарастания и спада тока. Среднеквадратичная шероховатость уменьшалась при увеличении скорости центрифугирования, фототок увеличивался, стабильность фотоотклика сохранялась.

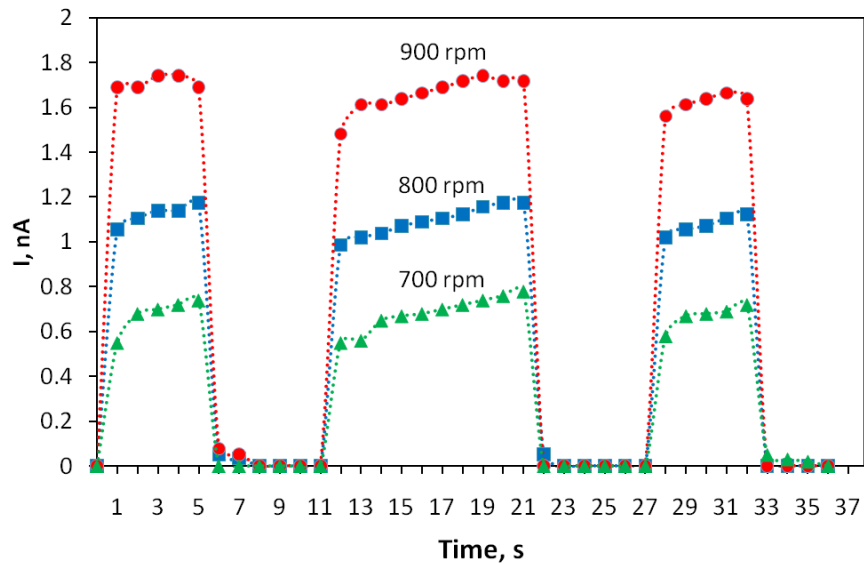


Рисунок 48. Кинетика фото отклика тока через плёнки, цифрами отмечены скорости центрифугирования. Напряжение между электродами $U = 10$ В.

В работе созданы и полевые фототранзисторы их выходные и передаточные ВАХ на рис. 49. Исследование вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов показало, что в отсутствие облучения токи в фототранзисторах составляют около 1 нА и менее. Облучение области зазора транзистора УФ увеличивает ток сток-истока с наноампер до единиц микроампер.

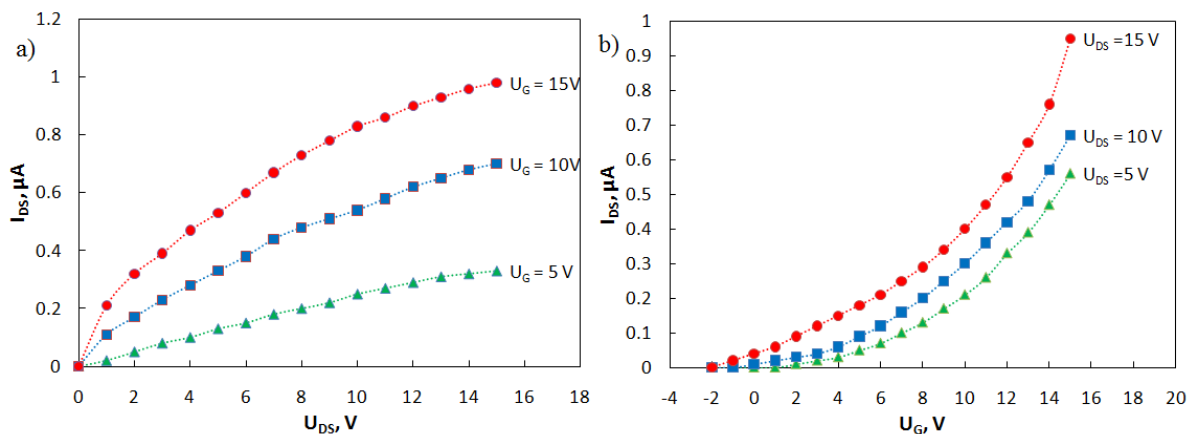


Рисунок 49. Семейство выходных (а) и передаточных (б) ВАХ фототранзистора.

Крутизна характеристик $K = 65$, это выше, чем в работах [124,151]. Благодаря структуре транзистора мы можем изменять чувствительность устройства к УФ, изменением напряжения на затворе [A9].

4.4. Краткие выводы к главе 4

Были проведены сравнения полевых транзисторов с разными активными слоями и методами изготовления этих слоёв, в сравнении помогли вольтамперные характеристики, изображения морфологии поверхности плёнок. Передаточные и выходные характеристики изготовленных транзисторов «сухим» способом (вакуумное напыление) нанесения полупроводниковых материалов различаются с «мокрым» методом. При положительном напряжении на затворе наблюдается увеличение токов всех трёх типов транзисторов, что соответствует электронному типу проводимости транспортного канала транзисторов. На графиках присутствуют линейные и нелинейные участки характерные для транзисторов, отсутствие участков насыщения на выходных характеристиках устройств может быть обусловлено наличием токов утечки.

На следующем этапе наших исследований мы решили изучить влияние «мокрого» способа получения плёнок на основе РСВМ и стирилфуллерена на выходные и передаточные характеристики органических полевых транзисторов. Результаты этих исследований, из которых видно, что устройства со стирилфуллереном в результате применения щадящих условий изготовления в 2,5 раза увеличили свои выходные и передаточные характеристики. При этом подвижность носителей заряда улучшилась на порядок.

Для проверки применения фуллерена и его производных в виде фоточувствительного слоя одновременно, для сравнения были изготовлены многослойные транзисторы, в котором полупроводник (фуллерен C₆₀) и светорегулятор (исходное соединение 1 или 2) находились в отдельных либо смешанных слоях, а также транзистор с одной плёнкой гибрида.

Исследование вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов показало, что в отсутствие облучения токи в фототранзисторах всех трёх типов не превышают единиц наноампер или менее. При облучении УФ-светом с длиной волны 350 нм в поле зазора транзистора ток сток-исток увеличивается до сотых наноампер для отдельных и смешанных слоев фуллерена C₆₀ и дитиенилэтена 1-

2 и до единиц микроампера для слоёв пирролидинофуллерена **3-4**, нашли отношение тока $I_{\text{ВКЛ}}/I_{\text{ВЫКЛ}}$ составляет порядка 100 и 1000 раз, соответственно. Выходной ток зависит от времени облучения токопроводящего канала. Эти результаты получены благодаря динамическим характеристикам. Максимальное значение тока с отдельными и гибридными слоями достигается через 1 с и 7 с после включения света, соответственно. Исходное состояние транзисторов восстанавливается в течение 1-2 с после остановки облучения. Из приведённых рисунков видно, что устройства, изготовленные на основе перфторированного аналога дитиенилэтена **3** и его гибридного соединения **4** характеризуются значениями в 4-5 раз большими, чем транзисторы, полученные из дитиенилэтена **1** либо его гибрида **3**.

Крутизна по передаточным характеристикам, отношение тока и напряжения, для шести видов транзисторов пирролидинофуллерена **3** $K=31$, отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **1** $K=5$, механическая смесь C_{60} и дитиенилэтена **1** $K=7$; пирролидинофуллерена **4** $K=111$, отдельных слоёв фуллерена C_{60} и дитиенилэтена **2** $K=11$, механическая смесь C_{60} и дитиенилэтена **2** $K=17$.

Исследованы фотопроводящие свойства тонких плёнок полииндола в зависимости от условий получения и морфологии поверхности. Темновой ток фоторезисторов с таким веществом порядка 1 нА. Были проведены эксперименты с увеличением расстояния от источника света до образца от 10 до 30 мм при этом замечено фотопроводимость снижается в 3–4 раза. Изготовлены тонкопленочные фототранзисторы на основе тонких плёнок полииндола и оценены также характеристики. Облучение областей зазора транзистора ультрафиолетовым светом (350 нм) увеличивает ток сток-исток на три порядка. Квантовая эффективность и подвижность носителей заряда $\mu(\text{полииндола})=0,008 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Квантовая эффективность η оказалась порядка 10^{-3} , т.е. несколько выше, чем у нафталина.

Крутизна характеристик транзистора с плёнкой полииндола $K=65$, это выше, чем в работах [124,151]. Благодаря структуре транзистора мы можем изменять чувствительность устройства к УФ, изменением напряжения на затворе.

Это может быть связано с разной степенью легирования разными кислотами. Легирование кислотами H_2SO_4 и HNO_3 , вероятно, сильнее – отсюда и наблюдается рост эмиссии. С этой точки зрения за люминесцентные свойства производных ПАНИ отвечает допированный атом азота, и чем выше его концентрация, тем лучше люминесцентные свойства.

Таким образом, модификация ПАНИ алкенильными радикалами обеспечивает люминесцентные свойства, которые не были обнаружены у ПАНИ в этом растворителе в предыдущих исследованиях. Интенсивность излучения образцов во многом определяется кислотой, использованной при синтезе. Наиболее благоприятный эффект оказывают серная и азотная кислоты.

Исследованная форма органических веществ хорошо растворима, поэтому производство электронных компонентов совместимо с печатной технологией органической электроники. Все измерения проводились при комнатной температуре и на атмосферном воздухе, что является преимуществом, по сравнению с другими органическими веществами требующими к себе специализированных инертных камер.

Глава 5. Сенсоры относительной влажности воздуха и паров аммиака в виде тонкоплёночных резисторов на основе производных полианилина

5.1. Сенсор относительной влажности воздуха

В статьях указывается на взаимодействие газов с тонкими плёнками полианилина, под действием газов изменяется проводимость плёнок. Сперва исследованы тонкие плёнки исследуемых образцов для создания химических датчиков влажности в виде тонкоплёночных резисторов. Для получения полимерных плёнок применялось центрифугирование из растворов полимеров в растворителе диметилформамид (ДМФА) либо хлороформ в зависимости от производной.

Благодаря результатам вольтамперных измерений и в зависимости тока от относительной влажности воздуха были построены графики зависимости проводимости от относительной влажности воздуха (рис. 50) [A14]. Оценка быстродействия этих структур говорит о быстродействии 1-2 секунды реакции на изменение влажности (рис. 51-52).

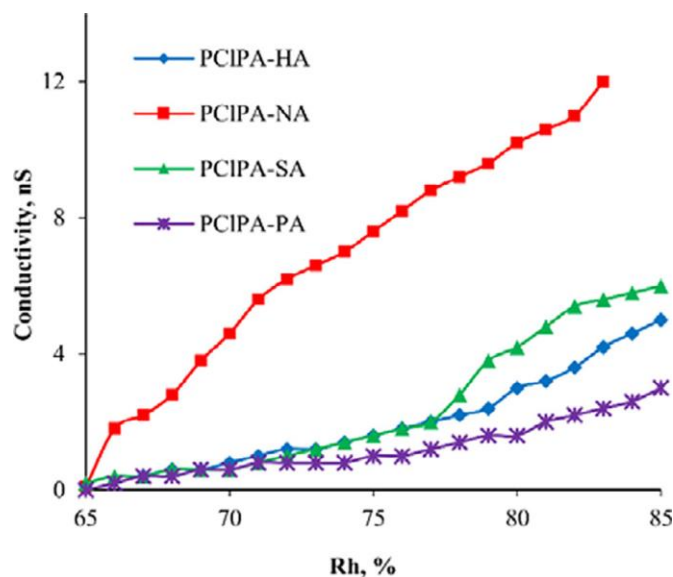


Рисунок 50. Зависимость проводимости плёнок сополимеров полианилина Поли[2-(2-хлоро-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] от относительной влажности воздуха.

Добавки «НА» – синтез с применением HCl; «SA» - с серной кислотой H₂SO₄; «РА» - хлорной кислотой HClO₄. Лучшая проводимость у производной PCIPA-NA

– синтез с азотной кислотой HNO_3 . Однако у всех производных (Рис. 50) узкий диапазон измерения влажности от 65 % до 85 %. А у других производных этот диапазон лучше (рис. 51) [A5].

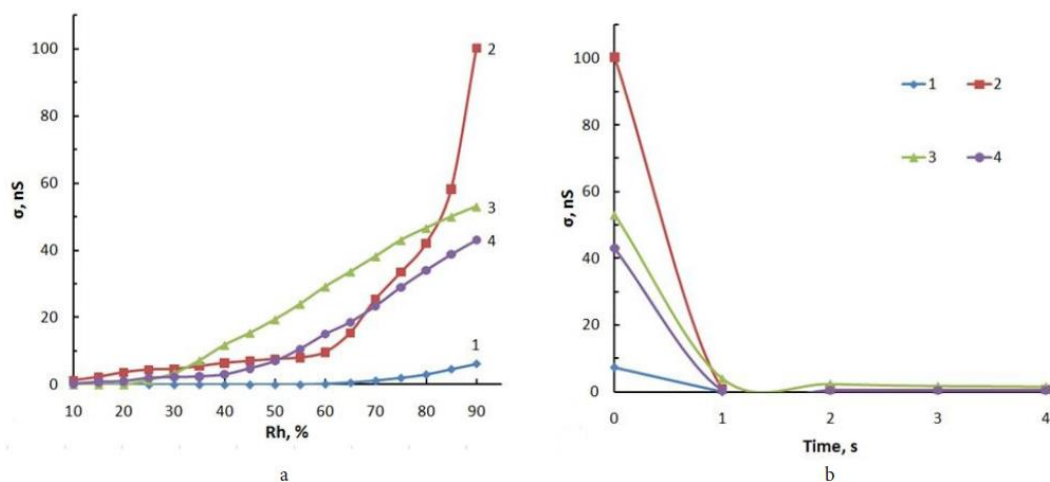


Рисунок 51. Зависимость электропроводности плёнок производных ПАНИ от влажности (а); время восстановления образцов 1 — PANI, 2 — Поли(анилин-со-орто-толуидин), 3 — Поли {анилин-со-2-(циклогек-2-ен-1-ил)анилин}, 4 — Поли{анилин-со-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин} (б).

В ходе исследования ещё четырёх производных полианилина замечено, что лучший широкий диапазон измерений влажности от 10 до 90 % имеют вещества с цикло структурой 3 и 4 (рис. 51) [A5].

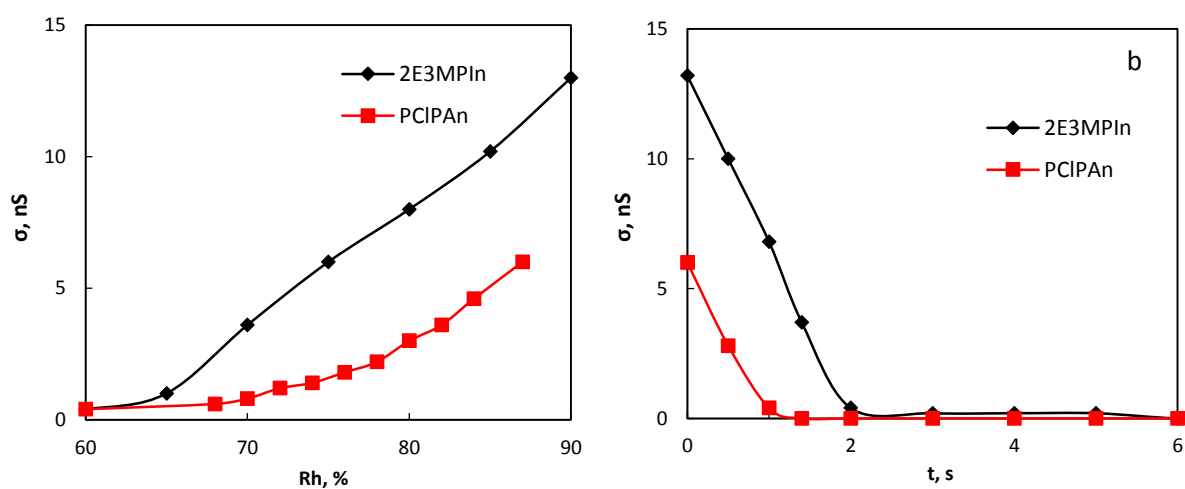


Рисунок 52. а) Зависимость электропроводности пленок от относительной влажности воздуха и б) время релаксации.

Во многом исследователи говорят о чувствительности ПАНИ, благодаря наличию атома азота в химической структуре. Происходит протонирование атома азота. Что собственно и послужило проверке тонких плёнок полианилина на реакцию к влажности. Более точное взаимодействие фрагмента полимерной молекулы с гидроксильной группы или ионом водорода превращается в комплекс для переноса заряда. В воздухе всегда находится часть воды в процессе диссоциации, а на разделе фаз двух сред плёнки и воздуха, происходит диссоциация молекул воды на границе плёнки. В полианилинах очень хорошо на проводимость влияет наличие ионов H^+ . Под действием молекул воды возрастала проводимость производного PCIPA (рис. 52) [A13].

Для проверки влияния на фоторезисторы влажности был исследован образец плёнки полииндола также демонстрирует отклик на изменение влажности окружающей среды, однако величина роста проводимости тонкоплёночного резистора только при высокой влажности воздуха от 70 до 90 %. Объяснение природы данного явления не может быть аналогичным PCIPA, так как в структуре полииндола присутствует индольный фрагмент. Известно, что атома азота в индоле демонстрирует слабокислотные свойства, следовательно атом азота в полимере также будет проявлять свойства слабой кислоты. Поэтому рост электропроводности тонкоплёночного резистора связан с образованием комплекса.

По графикам (рис. 51-52) при резком уменьшении влажности воздуха восстановление датчиков не более 2-3 с. Данные значения хорошие показатели для электронных гигрометров. Слабое влияние влажности на полииндол хороший показатель для применения его в фоторезисторах и фототранзисторах.

5.2. Сенсор паров аммиака

Из-за наличия в своей химической структуре азота полианилин изменяет свои электропроводящие свойства под воздействием паров аммиака. При создании нового производного полианилина и проведении экспериментов на сенсорную чувствительность можно установить взаимосвязь структуры и свойств.

Создавались плёнки новых производных полианилина для исследования влияния паром аммиака на их электропроводность. Также это было связано с морфологией поверхности плёнок. Для сенсоров важна селективность, поэтому плёнки на основе новых веществ были проверены на влажность и на аммиак.

Исследованные морфологии поверхностей новых производных значительно отличаются от структуры ПАНИ и ранее изученного поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин] – (P-PA). ПАНИ на изображениях АСМ либо СЭМ выглядит в виде цепочки либо подобно сети. Для производных ПАНИ с алкильными заместителями характерно образование глобулярной надмолекулярной структуры с чётко разделёнными друг от друга сферами, что было продемонстрировано ранее для P-PA и в работах других авторов [A12].

Судя по изображениям растрового электронного микроскопа, лучшая реакция на химические вещества в объёме воздуха ожидается у P-PA (Рис. 53), причина тому более развитая поверхность. Вещество P-PA показало наиболее высокую проводимость плёнки во влажном воздухе (Рис. 53), по сравнению с поли[2-(1-метилбутил)анилин] (P-MB) и поли[2-(2-аминофенил)пентан-2-ол] (P-AP). Причиной столь большой разницы электропроводности полимерной плёнки с ростом влажности окружающей среды обусловлено повышением подвижности допирующего иона, который слабо связан с полимерной цепью Ван-дер-Ваальсовыми силами. С увеличением влажности среды полимерная плёнка поглощает влагу, что приводит к набуханию полимера и последующему разворачиванию компактной спиральной формы полимерной цепи. Формирование более выровненной структуры производного ПАНИ облегчает процесс переноса заряда вдоль цепи полимера. Также предполагается, что насыщение полимера влагой сопровождается формированием комплекса за счёт передачи не поделённой пары электрона от атома азота полимера молекулам воды. Результаты измерений ВАХ подтверждают предположения о том, что подвижность носителей заряда вдоль отдельных полимерных цепей и через соседние цепи высока в результате геометрически упорядоченных, плотно упакованных полимерных цепей [132,138].

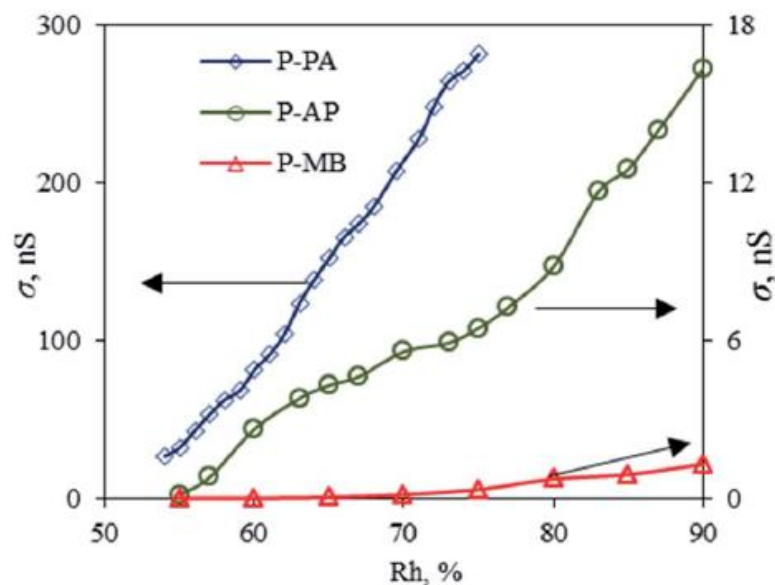


Рисунок 53. Зависимости проводимости пленок P-PA, P-AP, P-MB от влажности воздуха.

С другой стороны, полимерные цепи внутри микроагрегированной полимерной пленки P-MB были гораздо менее упорядочены и менее плотно упакованы вместе, что приводило к большому количеству структурных дефектов, которые, по-видимому, улучшают чувствительность к парам аммиака. Пленка P-MB имеет самую большую шероховатость [A12].

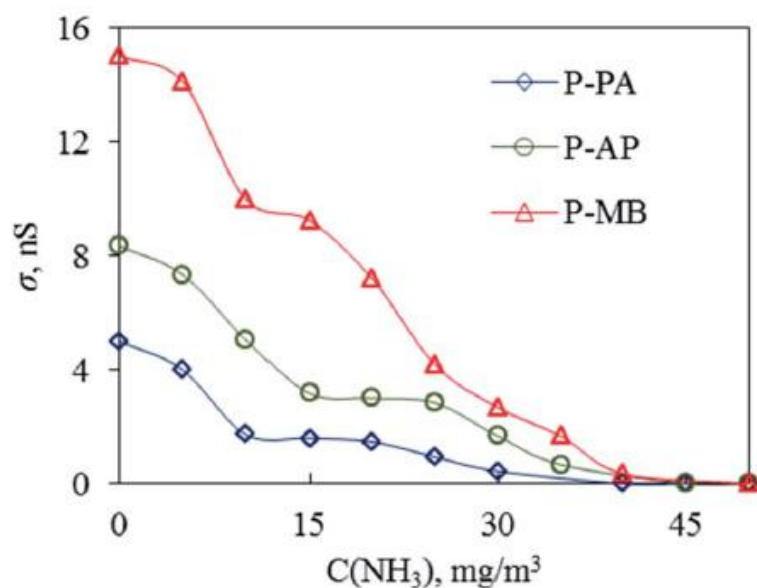


Рисунок 54. Зависимости проводимости пленок P-PA, P-AP, P-MB от концентрации паров аммиака

При комнатной температуре реакция свежеприготовленных образцов на аммиак полностью обратима. Этот факт указывает на то, что химические связи между молекулами аммиака и центрами адсорбции весьма слабы (теплота адсорбции должна составлять несколько десятых эВ). Рассмотрев этот случай, имеет место быть химической (прочной) связи. Это следует из того, что процесс образования аммония (за счёт захвата молекулами NH_3 Jp -протонов из адсорбционного ядра $\text{N}^+\text{-H}$) сопровождается выигрышем энергии на молекулу.

С другой стороны, обратный процесс (приобретение протонов ПАНИ) также энергетически выгоден. Его атомы азота имеют sp^2 -гибридизированные электронные орбитали, поэтому образование третьей σ -связи с атомом водорода, приводящее к полной симметризации химических связей, сопровождается понижением энергии полимерной цепи. Таким образом, при взаимодействии аммиака с ПАНИ происходят два конкурирующих процесса присоединения протонов (аммиаком и ПАНИ) с равной вероятностью. Поэтому адсорбция аммиака на ПАНИ, её ещё называют хемосорбцией, по внешнему виду аналогична физической адсорбции. Это обстоятельство наталкивает на функционирование датчика концентрации паров аммиака в воздухе [152].

Может происходить потеря чувствительности, она из-за накопления остатков аммония внутри плёнки ПАНИ и естественным старением плёнки. Следует отметить, что, тем не менее, чувствительность датчика остаётся прежней, пока концентрация аммиака в окружающей среде невелика. Это связано с тем, что при относительно небольших количествах молекул аммиака в плёнке ПАНИ всегда имеется достаточное количество $\text{N}^+\text{-H}$ активных центров адсорбции, так что взаимодействие аммиака с ними приведёт к номинальному значению отклика. Этот вывод подтверждается многочисленными экспериментами. В некоторых работах для устранения недостатка, связанного с накоплением необратимого остатка аммония в плёнках ПАНИ используют метод нагрева плёнки.

5.3. Краткие выводы к главе 5

Проверено 13 разных видов производных полианилина, включая чистый ПАНИ, для применения в электронных сенсорах. Все новые производные были растворимые – это позволило сформировать однородные тонкие плёнки в резистивных газовых сенсорах для обнаружения молекул воды и аммиака в воздухе. Для лучшего понимания количество исследуемых групп четыре.

В первой группе исследован поли[2-(2-хлоро-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин]. Под воздействием влажности изменялась проводимость у 4 видов производных, однако диапазон влияния на проводимость плёнок от 65 до 85 %, что очень мало для сенсоров. Проводимость увеличивалась от 0 до 12 нСм.

Во второй группе исследованы сам ПАНИ и ряд новых: поли(анилин-со-орто-толуидин), поли{анилин-со-2-(циклогек-2-ен-1-ил)анилин}, поли{анилин-со-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин}. Сам ПАНИ слабо реагировал, а лучшие по диапазону оказались новые производные от 10 до 90 % влажности. Отличительные с линейной характеристикой поли{анилин-со-2-(циклогек-2-ен-1-ил)анилин}, поли{анилин-со-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин}. И увеличение проводимости от 1 до 50 нСм для них, а самое большее до 100 для поли(анилин-со-орто-толуидин).

В третьей группе поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] в сравнении с полииндолом. Влияние влажности оказалось слабым на проводящие свойства полииндола, изменение проводимости от 0 до 13 нСм было от 60 до 90 % влажности. Эта информация полезна при построении фоторезисторов и фототранзисторов на его основе, благодаря чему уверены в стабильности фоточувствительных свойств материала.

В четвертой группе поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин], поли[2-(1-метилбутил)анилин] и поли[2-(2-аминофенил)пентан-2-ол]. Полимеры различаются по растворимости в зависимости от химической структуры заместителей. Однако электропроводность модифицированных полианилинов ниже, чем у чистого ПАНИ из-за меньшей длины сопряжения. Лучшим по сенсорной чувствительности и селективности на аммиак у поли[2-(1-

метилбутил)анилин]а. При изменении концентрации паров аммиака от 0 до 40 мг/м³ проводимость уменьшилась от 16 до 0 нСм.

В структуре полианилина имеется несвязанная пара электронов на атомах азота (N), это говорит, что восстановленная, так и окисленная формы будут протонированы. Механизм проводимости в ПАНИ в значительной степени обусловлен перескоком электронов из протонированной восстановленной формы (NH²⁺) в протонированную окисленную форму так как единица (NH²⁺) не может потерять электрон без предварительной потери протона. Прыжковый механизм проводимости перемещение электрона происходит условно с превращением протона. Но такой перенос протона происходит в полимере только в присутствии молекул воды.

В присутствии аммиака эта реакция идёт преимущественно вправо: молекула аммиака отбирает протоны у ПАНИ, образуя энергетически более выгодный аммоний NH⁴⁺. Последние ионы удерживаются вблизи отрицательно заряженных кислотных радикалов А. По сути, это реакция дедопирования (депротонирования) ПАНИ. А вот на воздухе (без пополнения аммиака) реакция начинает идти влево. Аммоний разлагается на аммиак (который улетучивается) и протоны, которые, присоединяясь к молекулам ПАНИ, восстанавливают исходный уровень допирования.

Качество поверхности плёнки играет важную роль в сенсорных свойствах полимеров; поэтому производные ПАНИ были изучены методами АСМ и СЭМ.

При сравнении полимеров обнаружено наименьшая шероховатость вещества и хорошая чувствительность плёнок к влажности либо к аммиаку. Исследованные производные ПАНИ получились с разными физико-химическими свойствами, для некоторых с повторяемостью. Это говорит о контроле получаемых полимеров по свойствам во время их создания. Для сенсоров влияют параметры создания плёнок.

Основные выводы и результаты работы

1. Изменение скорости вращения центрифугирования от 700 об/мин до 900 об/мин влияет на токопроводящие свойства плёнок, происходит увеличение фотопроводимости тонкой плёнки поли(2-этил-3-метилендол)а в 4 раза.
2. Измерены подвижности носителей заряда в тонких плёнках с n-типом проводимости на основе новых производных фуллерена (стирилфуллерена, пирролидинофуллерена) и поли(2-этил-3-метилендол)а. Получены соответственно следующие значения: $0,017 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $0,043 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $0,016 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
3. Рассчитаны фоточувствительность и чувствительность у производных пирролидинофуллерена (Н6 и F6) и поли(2-этил-3-метилендола) 1500, 750 нА·Вт-1, 4000, 2000 нА·Вт-1, 1000, 500 нА·Вт-1, соответственно.
4. Увеличение тока, протекающего в фототранзисторе под действием ультрафиолетового излучения, связано с изомеризацией фотохромного вещества входящего в гибридную структуру фуллерена, при которой возникает свободный электрон - носитель заряда.
5. Поли(2-этил-3-метилендол) и производная полианилина (поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин]) показали селективную сенсорную чувствительность к влажности воздуха путём увеличения проводимости от 1 до 12 нСм и от 27 до 280 нСм соответственно при возрастании влажности.
6. Производная полианилина поли[2-(1-метилбутил)анилин] показала сенсорную чувствительность к концентрации паров аммиака в воздухе от 0 до 40 мг/м³.

Список литературы

1. Nam, S. Y. Solution-processable fullerene derivatives for organic photovoltaics and n-type thin-film transistors / S. Y. Nam, E. Y. Park, T. D. Kim, S. Cho, J. G. Park, K. S. Lee //Current applied physics. – 2011. – V. 11. – №. 2. – P. e44-e48.
2. Wang C., Zhang X., Hu W. Organic photodiodes and phototransistors toward infrared detection: materials, devices, and applications //Chemical Society Reviews. – 2020. – V. 49. – №. 3. – P. 653-670.
3. Jiang, J. Experimental investigation of the mobility in the ITIC single crystal based field-effect transistor / J. Jiang, Y. Deng, J. Sun, Y. Hu, Q. Cui, Z. Lou, Y. Hou, F. Teng //Organic Electronics. – 2022. – V. 104. – P. 106469.
4. Shin, D. H. Highly-flexible graphene transparent conductive electrode/perovskite solar cells with graphene quantum dots-doped PCBM electron transport layer / D. H. Shin, J. M. Kim, S. H. Shin, S. H. Choi //Dyes and Pigments. – 2019. – V. 170. – P. 107630.
5. Wang, X. Stretchable vertical organic transistors and their applications in neurologically systems / X. Wang, E. Li, Y. Liu, S. Lan, H. Yang, Y. Yan, L. Shan, Z. Lin, H. Chen, T. Guo //Nano Energy. – 2021. – V. 90. – P. 106497.
6. Jyoti, J. Recent advancement in three dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid materials for energy storage and conversion applications / J. Jyoti, T. K. Gupta, B. P. Singh, M. Sandhu, S. K. Tripathi //Journal of Energy Storage. – 2022. – V. 50. – P. 104235.
7. Qin, S. Robust, flexible and broadband photodetectors based on van der Waals graphene/C60 heterostructures / S. Qin, Q. Du, R. Dong, X. Yan, Y. Liu, W. Wang, F. Wang, //Carbon. – 2020. – V. 167. – P. 668-674.
8. Chang, M. Enhancement of the ultraviolet emission of ZnO nanostructures by polyaniline modification / M. Chang, X. L. Cao, H. Zeng, L. Zhang //Chemical Physics Letters. – 2007. – V. 446. – №. 4-6. – P. 370-373.
9. Rezaie M. N. Hybrid inorganic-organic light-emitting heterostructure devices based on ZnO / M. N. Rezaie, S. Mohammadnejad, S. Ahadzadeh //Optics & Laser Technology. – 2021. – V. 138. – P. 106896.

10. Calvi, S. Highly sensitive organic phototransistor for flexible optical detector arrays / S. Calvi, M. Rapisarda, A. Valletta, M. Scagliotti, S. De Rosa, L. Tortora, P. Branchini, L. Mariucci //Organic Electronics. – 2022. – V. 102. – P. 106452.

11. Huang W. High speed ultraviolet phototransistors based on an ambipolar fullerene derivative / W. Huang, Y. H. Lin, T. D. Anthopoulos //ACS applied materials & interfaces. – 2018. – V. 10. – №. 12. – P. 10202-10210.

12. Neudeck G. W. Field effect conductance modulation in vacuum- evaporated amorphous silicon films / G. W. Neudeck, A. K. Malhotra //Journal of Applied Physics. – 1975. – V. 46. – №. 1. – P. 239-246.

13. Yang, S. H. Photoresponsive ambipolar transport characteristics of organic thin film transistors using soluble HB-ant-THT and PCBM composites / S. H. Yang, M. Y. Cho, S. G. Jo, J. S. Jung, K. H. Jung, S. Y. Bae, D. H. Choi, S. Kim, J. Joo, //Synthetic metals. – 2012. – V. 162. – №. 3-4. – P. 332-336.

14. Zaumseil J. Electron and ambipolar transport in organic field-effect transistors / J. Zaumseil, H. Sirringhaus //Chemical reviews. – 2007. – V. 107. – №. 4. – P. 1296-1323.

15. Schmechel R. A pentacene ambipolar transistor: Experiment and theory / R. Schmechel, M. Ahles, H. Seggern //Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – №. 8.

16. Cho, S. Photovoltaic effects on the organic ambipolar field-effect transistors / S. Cho, J. Yuen, J. Y. Kim, K. Lee, A. J. Heeger //Applied physics letters. – 2007. – V. 90. – №. 6.

17. Cho, S. Effects of processing additive on bipolar field-effect transistors based on blends of poly (3-hexylthiophene) and fullerene bearing long alkyl tails / S. Cho, S. H. Nho, M. Eo, M. H. Lee //Organic Electronics. – 2014. – V. 15. – №. 5. – P. 1002-1011.

18. Krishnan, R. K. R. C60CF2 based organic field-effect transistors with enhanced air-stability / R. K. R. Krishnan, B. J. Reeves, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, B. Lüssem //Organic Electronics. – 2020. – V. 86. – P. 105898.

19. Mumyatov, A. V. Organic field-effect transistors based on disubstituted perylene diimides: effect of alkyl chains on the device performance / A. V. Mumyatov,

L. I. Leshanskaya, D. V. Anokhin, N. N. Dremova, P. A. Troshin //Mendeleev Communications. – 2014. – V. 5. – №. 24. – P. 306-307.

20. Radsar, T. Graphene nanoribbon field effect transistors analysis and applications / T. Radsar, H. Khalesi, V. Ghods //Superlattices and Microstructures. – 2021. – V. 153. – P. 106869.

21. Krätschmer, W. Solid C60: a new form of carbon / W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. H. D. R. Fostiropoulos, D. R. Huffman //Nature. – 1990. – V. 347. – №. 6291. – P. 354-358.

22. Kroto H.W. C60: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.P. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley // Nature. – 1985. – V. 318. – P. 162-163.

23. Елецкий А. В. Фуллерены и структуры углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов //Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – №. 9. – С. 977-1009.

24. Кожитов Л. В. Перспективные наноматериалы на основе углерода / Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, В. В. Козлов //NBI-technologies. – 2009. – №. 4. – С. 63-85.

25. Bhakta P. Fullerene and its applications: A review / P. Bhakta, B. Barthunia //Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology. – 2020. – V. 32. – №. 2. – P. 159-163.

26. Верещагина Я. А. Физическая химия наноматериалов: учебное пособие. – Казань: Казан. ун-т, – 2016. – 120 с.

27. Lee, C. Perspectives on critical properties of fullerene derivatives for rechargeable battery applications / C. Lee, Y. Seo, J. Han, J. Hwang, I. Jeon //Carbon. – 2023. – V. 210. – P. 118041.

28. Khorobrykh, F. The effect of C60 fullerene polymerization processes on the mechanical properties of clusters forming ultrahard structures of 3D C60 polymers / F. Khorobrykh, B. Kulnitskiy, V. Churkin, E. Skryleva, Y.Parkhomenko, S. Zholudev, V. Blank, M. Popov //Diamond and Related Materials. – 2022. – V. 124. – P. 108911.

29. Wang, L. The nonlinear optical properties and noncovalent interactions of supramolecular Donor– acceptor– donor assemblies between molecular tweezers and

fullerenes / L. Wang, Y. L. Liu, D. He, S. H. Chen, Q. J. Li, M. S. Wang //Journal of Luminescence. – 2022. – V. 250. – P. 119094.

30. Wöbkenberg, P. H. High mobility n-channel organic field-effect transistors based on soluble C60 and C70 fullerene derivatives / P. H. Wöbkenberg, D. D. Bradley, D. Kronholm, J. C. Hummelen, D. M. de Leeuw, M. Cölle, T. D. Anthopoulos //Synthetic Metals. – 2008. – V. 158. – №. 11. – P. 468-472.

31. Xing, Z. Star-like hexakis [di (ethoxycarbonyl) methano]-C60 with higher electron mobility: An unexpected electron extractor interfaced in photovoltaic perovskites / Z. Xing, S. H. Li, Y. Hui, B. S. Wu, Z. C. Chen, D. Q. Yun, L. L. Deng, M. L. Zhang, B.W. Mao, S.Y. Xie, R.B. Huang, L. S. Zheng //Nano Energy. – 2020. – V. 74. – P. 104859.

32. Huang J. Origin of photomultiplication in C60 based devices / J. Huang, Y. Yang //Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – №. 20.

33. Borges-Martinez, M. Fullerene binding effects in Al (III)/Zn (II) Porphyrin/Phthalocyanine photophysical properties and charge transport / M. Borges-Martinez, N. Montenegro-Pohlhammer, X. Zhang, D. E. Galvez-Aranda, V. Ponce, J. M. Seminario, G. Cardenas-Jiron //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2022. – V. 269. – P. 120740.

34. Rand B. P. Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells / B. P. Rand, D. P. Burk, S. R. Forrest //Physical Review B. – 2007. – V. 75. – №. 11. – P. 115327.

35. Hu, P. Impact of fullerene on the holographic properties of PQ/PMMA photopolymer / P. Hu, Y. Chen, J. Li, J. Wang, J. Liu, T. Wu, X. Tan //Composites Science and Technology. – 2022. – V. 221. – P. 109335.

36. Hupman, M. A. Radiation induced photocurrent in the active volume of P3HT/PCBM BHJ photodiodes / M. A. Hupman, I. Valitova, I. G. Hill, A. Syme //Organic Electronics. – 2020. – V. 85. – P. 105890.

37. Gao, C. Hexa-peri-hexabenzocoronene and diketopyrrolopyrrole based DA conjugated copolymers for organic field effect transistor and polymer solar cells / C. Gao,

Z. Qiao, K. Shi, S. Chen, Y. Li, G. Yu, X. Li, H. Wang //Organic Electronics. – 2016. – V. 38. – P. 245-255.

38. Ahmed, R. Photosensitivity of top gate C60 based OFETs: Potential applications for high efficiency organic photodetector / R. Ahmed, A. Kadashchuk, C. Simbrunner, G. Schwabegger, M. Havlicek, E. Głowacki, N.S. Sariciftci, M. A. Baig, H. Sitter //Organic Electronics. – 2014. – V. 15. – №. 1. – P. 175-181.

39. Dai, Q. Anomalous photocurrent characteristics in fullerene C60 thin film-based organic field-effect transistors under illumination / Q. Dai, S. Xu, Y. Peng, W. Lv, L. Sun, Y. Wei //Chemical Physics Letters. – 2020. – V. 742. – P. 137133.

40. Jeong, W. I. Photoconductivity of C60 as an Origin of Bias-Dependent Photocurrent in Organic Photovoltaics / W. I. Jeong, Y. E. Lee, H. S. Shim, T. M. Kim, S. Y. Kim, J. J. Kim //Advanced Functional Materials. – 2012. – V. 22. – №. 14. – P. 3089-3094.

41. Girifalco, L. A. Molecular properties of fullerene in the gas and solid phases / L. A. Girifalco //The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96. – №. 2. – P. 858-861.

42. Liu, T. Characterization of the fullerene derivative [60]PCBM, by high-field carbon, and two-dimensional NMR spectroscopy, coupled with DFT simulations / T. Liu, A. J. Misquitta, I. Abrahams, T. J. S. Dennis //Carbon. – 2021. – V. 173. – P. 891-900.

43. Mirderikvand, F. Novel nanobuds from C20 with C30, C40, C50, C60 and C70 fullerene: Structural, electrical and optical properties and solvent effect / F. Mirderikvand, H. R. Shamlouei //Journal of Molecular Liquids. – 2023. – V. 377. – P. 121550.

44. Li, W. Electronic band structure and anisotropic optical properties of bulk and monolayer fullerene networks / Li W., Sun M. //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – V. 298. – P. 122756.

45. Xu, X. Thermally stable, highly efficient, ultraflexible organic photovoltaics / X. Xu, K. Fukuda, A. Karki, S. Park, H. Kimura, H. Jinno, N. Watanabe, S. Yamamoto, S. Shimomura, D. Kitazawa, T. Yokota, S. Umezu, T. Q. Nguyen, T. Someya //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2018. – V. 115. – №. 18. – P. 4589-4594.

46. Gutierrez-Fernandez, E. Functional nanostructured surfaces induced by laser on fullerene thin films / E. Gutierrez-Fernandez, A. Rodriguez-Rodriguez, M. C. Garcia-Gutierrez, A. Nogales, T. A. Ezquerra, E. Rebollar // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 476. – P. 668-675.

47. Liu, J. Synthesis of amphiphilic triblock fullerene derivatives and their solvent induced self assembly in organic solar cells / J. Liu, J. Li, X. Liu, Z. Zhang, J. Zhang, G. Tu, // *Organic Electronics*. – 2019. – V. 71. – P. 36-44.

48. Kang, J. An inverted BiI₃/PCBM binary quasi-bulk heterojunction solar cell with a power conversion efficiency of 1.50% / J. Kang, S. Chen, X. Zhao, H. Yin, W. Zhang, M. Al-Mamun, P. Liu, Y. Wang, H. Zhao // *Nano Energy*. – 2020. – V. 73. – P. 104799.

49. Akaike, K. Ultraviolet photoelectron spectroscopy and inverse photoemission spectroscopy of [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester in gas and solid phases / Akaike, K., Kanai, K., Yoshida, H., Tsutsumi, J. Y., Nishi, T., Sato, N., Ouchi, Y., Seki, K. // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V. 104. – №. 2. – P. 023710.

50. Gottschalk, F. Modeled environmental concentrations of engineered nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, fullerenes) for different regions / F. Gottschalk, T. Sonderer, R. W. Scholz, B. Nowack // *Environmental science & technology*. – 2009. – V. 43. – №. 24. – P. 9216-9222.

51. Viswanathan, V. N. Strategic fluorination of polymers and fullerenes improves photostability of organic photovoltaic blends / V. N. Viswanathan, A. J. Ferguson, J. R. Pfeilsticker, B. W. Larson, L. E. Garner, C. P. Brook, S. H. Strauss, O. V. Boltalina, P. C. Ramamurthy, W. A. Braunecker // *Organic Electronics*. – 2018. – V. 62. – P. 685-694.

52. Akaike, K. Influence of side chain of [6, 6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester on interfacial electronic structure of [6, 6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester/Ag substrate / K. Akaike, K. Kanai, Y. Ouchi, K. Seki // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 94. – №. 4. – P. 043309.

53. Mori, Y. Bulk photovoltaic effect in organic binary systems consisting of a ferroelectric liquid crystalline semiconductor and fullerene derivatives / Y. Mori, M. Funahashi // *Organic Electronics*. – 2020. – V. 87. – P. 105962.

54. Shen, Y. The influence of C₆₀ and C₆₀-toluene derivative on the photoconductivity of Fe-phthalocyanine-polystyrene / Y. Shen, F. Gu, J. Chen, J. Zhang, Y. Xia //Materials Letters. – 2005. – V. 59. – №. 5. – P. 546-548.

55. Pan, Y. Advances in photocatalysis based on fullerene C₆₀ and its derivatives: Properties, mechanism, synthesis, and applications / Pan, Y., Liu, X., Zhang, W., Liu, Z., Zeng, G., Shao, B., Liang, Q., He, Q., Yuan, X., Huang, D., Chen, M. //Applied Catalysis B: Environmental. – 2020. – V. 265. – P. 118579.

56. Yu, J. Enhanced photocatalytic activity of bimodal mesoporous titania powders by C₆₀ modification / J. Yu, T. Ma, G. Liu, B. Cheng, //Dalton Transactions. – 2011. – V. 40. – №. 25. – P. 6635-6644.

57. Zeda, M. Photodegradation of organic dye by CoS₂ and carbon (C₆₀, graphene, CNT)/TiO₂ composite sensitizer / M. Zeda, O. H. Wonchun //Chinese Journal of Catalysis. – 2012. – V. 33. – №. 9-10. – P. 1495-1501.

58. Kamat, J. P. Oxidative damage induced by the fullerene C₆₀ on photosensitization in rat liver microsomes / J. P. Kamat, T. P. Devasagayam, K. I. Priyadarsini, H. Mohan, J. P. Mittal //Chemico-Biological Interactions. – 1998. – V. 114. – №. 3. – P. 145-159.

59. Yamada, S. Gold nanoparticle–porphyrin self-assembled multistructures for photoelectric conversion / S. Yamada, T. Tasaki, T. Akiyama, N. Terasaki, S. Nitahara //Thin Solid Films. – 2003. – V. 438. – P. 70-74.

60. Tremolet de Villers, B. J. Removal of residual diiodooctane improves photostability of high-performance organic solar cell polymers / B. J. Tremolet de Villers, K. A. O'Hara, D. P. Ostrowski, P. H. Biddle, S. E. Shaheen, M. L. Chabinyc, D. C. Olson, N. Kopidakis //Chemistry of Materials. – 2016. – V. 28. – №. 3. – P. 876-884.

61. Chai, B. Fullerene modified C₃N₄ composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation / B. Chai, X. Liao, F. Song, H. Zhou //Dalton Transactions. – 2014. – V. 43. – №. 3. – P. 982-989.

62. Song, T. Fullerene [C₆₀] modified Cr₂– xFexO₃ nanocomposites for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation / T. Song, J. Huo, T. Liao, J. Zeng, J. Qin, H. Zeng //Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 287. – P. 359-366.

63. Troshin, P. A. Quaterthiophene-based multipods as promising materials for solution-processible organic solar cells and field effect transistors / P. A. Troshin, Ponomarenko S. A., Y. N. Luponosov, E. A. Khakina, M. Egginger, T. Meyer-Friedrichsen, A. Elschner, S. M. Peregudova, M. I. Buzin, V. F. Razumov, N. Serdar Sariciftci, A. M. Muzafarov //Solar energy materials and solar cells. – 2010. – V. 94. – №. 12. – P. 2064-2072.

64. Klots, A. R. Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy / A. R. Klots, A. K. M. Newaz, B. Wang, Prasai, D., H. Krzyzanowska, J. Lin, D. Caudel, N. J. Ghimire, J.-Q. Yan, B. L. Ivanov, K. A. Velizhanin, A. Burger, D. G. Mandrus, N. H. Tolk, S. T. Pantelides, K. I. Bolotin //Scientific reports. – 2014. – V. 4. – №. 1. – P. 6608.

65. Dao, T. T. Low switching voltage, high-stability organic phototransistor memory based on a photoactive dielectric and an electron trapping layer / T. T. Dao, H. Sakai, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Murata //Organic Electronics. – 2020. – V. 77. – P. 105505.

66. Dao, T. T. Controllable threshold voltage in organic complementary logic circuits with an electron-trapping polymer and photoactive gate dielectric layer / T. T. Dao, H. Sakai, H. T. Nguyen, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Murata //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – V. 8. – №. 28. – P. 18249-18255.

67. Tran, C. M. Multi-level non-volatile organic transistor-based memory using lithium-ion-encapsulated fullerene as a charge trapping layer / C. M. Tran, H. Sakai, Y. Kawashima, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, H. Murata //Organic Electronics. – 2017. – V. 45. – P. 234-239.

68. Fukuhara, M. Superior electric storage on an amorphous perfluorinated polymer surface / M. Fukuhara, T. Kuroda, F. Hasegawa, T. Sueyoshi //Scientific reports. – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 22012.

69. Holinsworth, B. S. Direct band gaps in multiferroic h-LuFeO₃ / B. S. Holinsworth, D. Mazumdar, C. M. Brooks, J. A. Mundy, H. Das, J. G. Cherian, S. A. McGill, C. J. Fennie, D. G. Schlom, J. L. Musfeldt //Applied Physics Letters. – 2015. – V. 106. – №. 8.

70. Pinto, R. M. Ultrasensitive organic phototransistors with multispectral response based on thin-film/single-crystal bilayer structures / R. M. Pinto, W. Gouveia, A. I. S. Neves, H. Alves // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 107. – №. 22.

71. Marjanović, N. Photoresponse of organic field-effect transistors based on conjugated polymer/fullerene blends / N. Marjanovic, T. B. Singh, G. Dennler, S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, R. Schweodiauer, S. Bauer // *Organic Electronics*. – 2006. – V. 7. – №. 4. – P. 188-194.

72. Al-Harhi, A. M. Influence of the fullerene acceptor derivative on the structure, molecular interaction and optoelectronic properties of poly (3-hexylthiophene) blend films: Elucidating key factors / A. M. Al-Harhi, W. E. Mahmoud // *Optical Materials*. – 2022. – V. 124. – P. 112009.

73. Labram, J. G. Low-voltage ambipolar phototransistors based on a pentacene/PC61BM heterostructure and a self-assembled nano-dielectric / J. G. Labram, P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley, T. D. Anthopoulos // *Organic Electronics*. – 2010. – V. 11. – №. 7. – P. 1250-1254.

74. Fu, L. N. Photoresponsive organic field-effect transistors involving photochromic molecules / L. N. Fu, B. Leng, Y. S. Li, X. K. Gao // *Chinese Chemical Letters*. – 2016. – V. 27. – №. 8. – P. 1319-1329.

75. Elnaggar, M. M. Improving stability of perovskite solar cells using fullerene-polymer composite electron transport layer / M. M. Elnaggar, L. A. Frolova, A. M. Gordeeva, M. I. Ustinova, H. Laurenzen, A. V. Akkuratov, S. L. Nikitenko, E. A. Soloveva, S. Yu. Luchkin, Y. S. Fedotov, S. A. Tsarev, N. N. Dremova, K. J. Stevenson, S. I. Bredikhin, S. Olthof, S. M. Aldoshin, P. A. Troshin // *Synthetic Metals*. – 2022. – V. 286. – P. 117028.

76. Morita, T. Characteristics of field effect transistors based on fullerene derivatives / T. Morita, W. Takashima, K. Kaneto // *Japanese journal of applied physics*. – 2007. – V. 46. – №. 3L. – P. L256.

77. Hwang, H. Organic phototransistors with nanoscale phase-separated polymer/polymer bulk heterojunction layers / H. Hwang, H. Kim, S. Nam, D. D. Bradley, C. S. Ha, Y. Kim // *Nanoscale*. – 2011. – V. 3. – №. 5. – P. 2275-2279.

78. Yan, F. Highly photosensitive thin film transistors based on a composite of poly (3-hexylthiophene) and titania nanoparticles / F. Yan, J. Li, S. M. Mok //Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 106. – №. 7.
79. Yasin, M. P3HT:PCBM blend based photo organic field effect transistor / M. Yasin, T. Tauqeer, K. S. Karimov, S. E. San, A. Kösemen, Y. Yerli, A. V. Tunc //Microelectronic Engineering. 2014. V. 130 P. 13–17.
80. Ortiz-Conde, A. Revisiting MOSFET threshold voltage extraction methods / A. Ortiz-Conde, F. J. García-Sánchez, J. Muci, A. T. Barrios, J. J. Liou, C. S. Ho //Microelectronics Reliability. – 2013. – V. 53. – №. 1. – P. 90-104.
81. Iqbal, M. J. On the Operational, shelf life and degradation mechanism in polymer field effect transistors / M. J. Iqbal, H. Haq, S. Riaz, M. A. Raza, M. Z. Iqbal, M. U. Chaudhry, S. Naseem //Superlattices and Microstructures. – 2019. – V. 126. – P. 125-131.
82. Afzal, T. Effect of post-deposition annealing temperature on the charge carrier mobility and morphology of DPPDTT based organic field effect transistors / T. Afzal, M. J. Iqbala, M. Zahir Iqbalb, A. Sajjad, M. Ali Raza, S. Riaz, M. Arshad Kamran, A. Numan, S. Naseem //Chemical Physics Letters. – 2020. – V. 750. – P. 137507.
83. Wang, X. Ultrathin semiconductor films for NH₃ gas sensors prepared by vertical phase separation / X. Wang, Z. Liu, S. Wei, F. Ge, L. Liu, G. Zhang, Y. Ding, L. Qiu //Synthetic Metals. – 2018. – V. 244. – P. 20-26.
84. Novodchuk, I. B/N co-doped graphene oxide gel with extremely-high mobility and ION/IOFF for large-area field effect transistors / I. Novodchuk, M. Kayaharman, K. Ibrahim, S. Al-Tuairqi, M. Irannejad, E. Abdel-Rahman, J. Sanderson, M. Bajcsy, M. Yavuz, //Carbon. – 2020. – V. 158. – P. 624-630.
85. Xu, T. Organic transistor nonvolatile memory with an integrated molecular floating-gate/tunneling layer / T. Xu, S. Guo, M. Xu, S. Li, W. Xie, W. Wang //Applied Physics Letters. – 2018. – V. 113. – №. 24. – P. 243301.
86. Stolyarov, M. A. Suppression of 1/f noise in near-ballistic h-BN-graphene-h-BN heterostructure field-effect transistors / M. A. Stolyarov, G. Liu, S. L. Rumyantsev, M. Shur, A. A. Balandin //Applied Physics Letters. – 2015. – V. 107. – №. 2.

87. Lu, Y. F. Nitrogen-doped graphene sheets grown by chemical vapor deposition: Synthesis and influence of nitrogen impurities on carrier transport / Y. F. Lu, S. T. Lo, J. C. Lin, W. Zhang, J. Y. Lu, F. H. Liu, Ch. M. Tseng, Y.H. Lee, Chi-T. Liang, L. J. Li //ACS nano. – 2013. – V. 7. – №. 8. – P. 6522-6532.

88. Tagani M. B. Semi-hydrogenated polyaniline sheet: A half-metal with exotic properties / M. B. Tagani //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 497. – P. 166027.

89. Rogachev, A. A. Structure and electrical properties of polyaniline-based copper chloride or copper bromide coatings deposited via low-energy electron beam / A. A. Rogachev, M. A. Yarmolenko, A. V. Rogachev, J. Xiaohong, H. Cao, E. N. Lysenko, A. P. Surzhikov //Applied Surface Science. – 2019. – V. 483. – P. 19-25.

90. Qian, J. Carbazole and fluorene polyaniline derivatives: Synthesis, properties and application as multiple stimuli-responsive fluorescent chemosensor / J. Qian, Y. Zhang, X. Liu, J. Xia //Talanta. – 2019. – V. 204. – P. 592-601.

91. Beygisangchin, M. Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films—A review / M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A. R. Sadrolhosseini, H. N. Lim //Polymers. – 2021. – V. 13. – №. 12. – P. 2003.

92. Biswas S. Consequence of silver nanoparticles embedment on the carrier mobility and space charge limited conduction in doped polyaniline / S. Biswas, B. Dutta, S. Bhattacharya //Applied surface science. – 2014. – V. 292. – P. 420-431.

93. Yu, X. Digital ammonia gas sensor based on quartz resonator tuned by interdigital electrode coated with polyaniline film / X. Yu, X. Chen, X. Chen, X. Zhao, X. Yu, X. Ding //Organic Electronics. – 2020. – V. 76. – P. 105413.

94. Tanguy, N. R. A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection / N. R. Tanguy, M. Thompson, N. Yan //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – V. 257. – P. 1044-1064.

95. Mirmohseni, A. Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode / A. Mirmohseni, R. Solhjo //European Polymer Journal. – 2003. – V. 39. – №. 2. – P. 219-223.

96. Luo, Y. Application of polyaniline for Li-ion batteries, lithium–sulfur batteries, and supercapacitors / Y. Luo, R. Guo, T. Li, F. Li, Z. Liu, M. Zheng, B. Wang, Zh. Yang, H. Luo, Y. Wan //ChemSusChem. – 2019. – V. 12. – №. 8. – P. 1591-1611.

97. Agcaoili, M. E. G. F. Morphological, optical and AC electrical properties of polyaniline emeraldine salt/poly (vinyl acetate)/coconut shell charcoal sheets / M. E. G. F. Agcaoili, A. K. G. Tapia //Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 33. – P. 1849-1852.

98. Boeva, Z. A. Polyaniline: Synthesis, properties, and application / Z. A. Boeva, V. G. Sergeyev // Polymer Science Series C. – 2014. – V. 56. – №. 1. – P. 144-153.

99. Le, H. T. Synthesis, Thermal, Optical and Electrochemical Properties of Acridone and Thioxanthone Based Push-Pull Molecules / H. T. Le, R. Saleah, N. Kungwan, M. P. Nghiem, F. Goubard, T. T. Bui //ChemistrySelect. – 2020. – V. 5. – №. 48. – P. 15180-15189.

100. Абаляева, В. В. Получение и исследование композитных материалов на основе полианилина и многостенных углеродных нанотрубок / В. В. Абаляева, Г. В. Николаева, О. Н. Ефимов //Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – №. 7. – С. 893-899.

101. Beygisangchin, M. Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications / M. Beygisangchin, A. H. Baghdadi, S. K. Kamarudin, S. A. Rashid, J. Jakmune, N. Shaari //European Polymer Journal. – 2024. – P. 112948.

102. MacDiarmid, A. G. Secondary doping in polyaniline / A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein //Synthetic Metals. – 1995. – V. 69. – №. 1-3. – P. 85-92.

103. Shyaa A. A. Synthesis and characterization of polyaniline/zeolite nanocomposite for the removal of chromium (VI) from aqueous solution / A. A. Shyaa, O. A. Hasan, A. M. Abbas //Journal of Saudi Chemical Society. – 2015. – V. 19. – №. 1. – P. 101-107.

104. Nagaraja, M. Electrical, structural and magnetic properties of polyaniline/pTSA-TiO₂ nanocomposites / M. Nagaraja, J. Pattar, N. Shashank, J. Manjanna, Y. Kamada, K. Rajanna, H. M. Mahesh //Synthetic metals. – 2009. – V. 159. – №. 7-8. – P. 718-722.

105. Roy, S. Synthesis of metal-Polyaniline composites by ion implantation / S. Roy, K. Asokan, P. V. Rajesh, J. B. M. Krishna //Indian Journal of Physics. – 2022. – V. 96. – №. 10. – P. 2807-2813.

106. Maloba, M. Ion beam modification of polyaniline: Optical and electrical properties of Cu⁺ ion implanted thin films / M. Maloba, M. Msimanga, S. J. Molo //Materials Today Communications. – 2020. – V. 24. – P. 101022.

107. Oliveira, G. P. Polyaniline-based gas sensors: DFT study on the effect of side groups / G. P. Oliveira, B. H. Barboza, A. Batagin-Neto //Computational and Theoretical Chemistry. – 2022. – V. 1207. – P. 113526.

108. Жужельский Д. В. Электрохимическое изучение пленок полианилина, сформированных на ИТО-подложке при катодном восстановлении кислорода / Д. В. Жужельский, В. Д. Иванов, В. В. Малев //Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – №. 7. – С. 782-790.

109. Ashokan S. Synthesis and characterization of CuO nanoparticles, DBSA doped PANI and PANI/DBSA/CuO hybrid composites for diode and solar cell device development / S. Ashokan, V. Ponnuswamy, P. Jayamurugan //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 646. – P. 40-48.

110. Wang, H. Photoelectric characteristics of the p–n junction between ZnO nanorods and polyaniline nanowires and their application as a UV photodetector / H. Wang, G. Yi, X. Zu, P. Qin, M. Tan, H. Luo //Materials Letters. – 2016. – V. 162. – P. 83-86.

111. Zahid, M. Polyaniline-based nanocomposites for electromagnetic interference shielding applications: A review / M. Zahid, R. Anum, S. Siddique, H. F. Shakir, Z. A. Rehan //Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2023. – V. 36. – №. 4. – P. 1717-1761.

112. Andriianova, A. N. Effect of metal phthalocyanines on the synthesis and physicochemical properties of polyaniline / A. N. Andriianova, Y. N. Biglova, A. G. Mustafin //Mendeleev Communications. – 2020. – V. 30. – №. 5. – P. 624-626.

113. Jangid, N. K. Retracted: A review on high-throughput synthesis, deposition of thin films and properties of polyaniline / N. K. Jangid, S. Jadoun, N. Kaur // *European Polymer Journal* 125 – 2020. – P. 109485.

114. Mojtabavi, E. A. A self-powered UV photodetector based on polyaniline/titania nanocomposite with long-term stability / E. A. Mojtabavi, S. Nasirian // *Optical Materials*. – 2019. – V. 94. – P. 28-34.

115. Wang, Q. An organic memory phototransistor based on oxygen-assisted persistent photoconductivity / Q. Wang, J. Yang, S. Braun, M. Fahlman, X. Liu // *Organic Electronics*. – 2022. – V. 100. – P. 106375.

116. Sharma, S. Fluorine-chlorine co-doped TiO₂/CSA doped polyaniline based high performance inorganic/organic hybrid heterostructure for UV photodetection applications / S. Sharma, R. Khosla, D. Deva, H. Shrimali, S. K. Sharma // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2017. – V. 261. – P. 94-102.

117. Yadav, A. Influence of polyaniline on the photocatalytic properties of metal nanocomposites: A review / A. Yadav, H. Kumar, R. Sharma, R. Kumari // *Colloid and Interface Science Communications*. – 2021. – V. 40. – P. 100339.

118. Jang, J. Organic light-emitting diode with polyaniline-poly (styrene sulfonate) as a hole injection layer / J. Jang, J. Ha, K. Kim // *Thin Solid Films*. – 2008. – V. 516. – №. 10. – P. 3152-3156.

119. Shoba, E. Synthesis of metal-polymer-semiconductor diode using polyaniline by chemical oxidative method and its temperature dependent electrical conductivity behaviour / E. Shoba, N. Pasupathy, P. Thirunavukkarasu, J. Chandrasekaran, G. Parthasarathy // *Asian journal of chemistry*. – 2019. – V. 31. – №. 12. – P. 2846-2854.

120. Sen, T. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review / T. Sen, S. Mishra, N. G. Shimpi // *RSC advances*. – 2016. – V. 6. – №. 48. – P. 42196-42222.

121. Das M. Electrical properties of solution cast films of polystyrene/polyaniline-multiwalled carbon nanotube nanocomposites / M. Das, T. K. Pani, B. Sundaray // *Composites Part C: Open Access*. – 2020. – V. 2. – P. 100025.

122. Liao, G. The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review / G. Liao, Q. Li, Z. Xu // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – V. 126. – P. 35-43.

123. De Paiva, A. B. On the photoconductivity behavior of emeraldine-salt polyaniline films / A. B. De Paiva, G. I. Correr, J. C. Ugucioni, G. R. Carvalho, R. G. Jasinevicius, M. P. F. de Godoy // *Synthetic Metals*. – 2021. – V. 281. – P. 116915.

124. Sharma, S. High-performance CSA-PANI based organic phototransistor by elastomer gratings / S. Sharma, R. Khosla, S. Das, H. Shrimali, S. K. Sharma // *Organic Electronics*. – 2018. – V. 57. – P. 14-20.

125. Wadatkar, N. S. Complex optical studies on conducting polyindole as-synthesized through chemical route / N. S. Wadatkar, S. A. Waghuley // *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*. – 2015. – V. 2. – №.1. – P. 19-24.

126. Molapo, K. M. Electronics of conjugated polymers (I): polyaniline / K. M. Molapo, P. M. Ntangili, R. F. Ajayi, G. Mbambisa, S. M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, P. B. I. Iwuoha // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2012. – V. 7. – №. 12. – P. 11859-11875.

127. Lukashkin, N. A. Amine-selective gas sensor based on organic field-effect transistor with the porphyrin monolayer receptor / N. A. Lukashkin, D. K. Sagdullina, I. S. Zhidkov, E. Z. Kurmaev, P. A. Troshin // *Synthetic Metals*. – 2020. – V. 260. – P. 116295.

128. Ji, S. A high-performance room-temperature NO₂ sensor based on an ultrathin heterojunction film / S. Ji, H. Wang, T. Wang, D. Yan // *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*. – 2013. – V. 25. – №. 12. – P. 1755-1760.

129. Khim, D. Precisely controlled ultrathin conjugated polymer films for large area transparent transistors and highly sensitive chemical sensors / D. Khim, G. S. Ryu, W. T. Park, H. Kim, M. Lee, Y. Y. Noh // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – №. 14. – P. 2752-2759.

130. Wang, Q. Solution-Processed Microporous Semiconductor Films for High-Performance Chemical Sensors / Q. Wang, S. Wu, F. Ge, G. Zhang, H. Lu, L. Qiu // *Advanced Materials Interfaces*. – 2016. – V. 3. – №. 22. – P. 1600518.

131. Li, L. High performance field-effect ammonia sensors based on a structured ultrathin organic semiconductor film / L. Li, P. Gao, M. Baumgarten, K. Müllen, N. Lu, H. Fuchs, L. Chi // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25. – №. 25. – P. 3419-3425.

132. Manjunathaa, S. Polyaniline based stable humidity sensor operable at room temperature / S. Manjunathaa, T. Machappa, Y.T. Ravikiran, B. Chethan, A. Sunilkumar // *Physica B: Condensed Matter.* – 2019. – V. 561. – P. 170-178.

133. Shukla, S. K. A resistive type humidity sensor based on crystalline tin oxide nanoparticles encapsulated in polyaniline matrix / S. K. Shukla, S. K. Shukla, P. P. Govender, E. S. Agorku // *Microchimica Acta.* – 2016. – V. 183. – P. 573-580.

134. Sharma, S. Polyaniline-nanospines engineered nanofibrous membrane based piezoresistive sensor for high-performance electronic skins / S. Sharma, A. Chhetry, P. Maharjan, S. Zhang, K. Shrestha, M. Sharifuzzaman, T. Bhatta, Y. Shin, D. Kim, S. Lee, J. Y. Park // *Nano Energy.* – 2022. – V. 95. – P. 106970.

135. Liu, P. Recent advancements of polyaniline-based nanocomposites for supercapacitors / P. Liu, J. Yan, Z. Guang, Y. Huang, X. Li, W. Huang // *Journal of Power Sources.* – 2019. – V. 424. – P. 108-130.

136. Cui, H. Defluoridation of water via electrically controlled anion exchange by polyaniline modified electrode reactor / H. Cui, Q. Li, Y. Qian, R. Tang, H. An, J. Zhai // *Water Research.* – 2011. – V. 45. – №. 17. – P. 5736-5744.

137. Misra, S. C. K. Vacuum-deposited nanocrystalline polyaniline thin film sensors for detection of carbon monoxide / S. C. K. Misra, P. Mathur, B. K. Srivastava // *Sensors and Actuators A: Physical.* – 2004. – V. 114. – №. 1. – P. 30-35.

138. Kundu, S. Relative humidity sensing properties of doped polyaniline-encased multiwall carbon nanotubes: Wearable and flexible human respiration monitoring application / S. Kundu, R. Majumder, R. Ghosh, M. Pradhan, S. Roy, P. Singha, D. Ghosh, A. Banerjee, D. Banerjee, M. Pal Chowdhury // *Journal of materials science.* – 2020. – V. 55. – №. 9. – P. 3884-3901.

139. Hwang, H. Organic phototransistors with nanoscale phase-separated polymer/polymer bulk heterojunction layers / H. Hwang, H. Kim, S. Nam, D. D. Bradley, C. S. Ha, Y. Kim // *Nanoscale.* – 2011. – V. 3. – №. 5. – P. 2275-2279.

140. Zhang, D. Facile fabrication of MoS₂-modified SnO₂ hybrid nanocomposite for ultrasensitive humidity sensing / D. Zhang, Y. E. Sun, P. Li, Y. Zhang //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – V. 8. – №. 22. – P. 14142-14149.

141. Kundu, S. Superior positive relative humidity sensing properties of porous nanostructured Al: ZnO thin films deposited by jet-atomizer spray pyrolysis technique / S. Kundu, R. Majumder, R. Ghosh, M. Pal Chowdhury //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – V. 30. – P. 4618-4625.

142. Gao, H. Proton-conducting polymer electrolytes and their applications in solid supercapacitors: a review / H. Gao, K. Lian //RSC advances. – 2014. – V. 4. – №. 62. – P. 33091-33113.

143. Wu T. F., Hong J. D. Humidity sensing properties of transferable polyaniline thin films formed at the air–water interface //RSC advances. – 2016. – T. 6. – №. 99. – C. 96935-96941.

144. Kukla, A. L. Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films / A. L. Kukla, Y. M. Shirshov, S. A. Piletsky //Sensors and Actuators B: Chemical. – 1996. – V. 37. – №. 3. – P. 135-140.

145. Kulkarni, S. B. Enhanced ammonia sensing characteristics of tungsten oxide decorated polyaniline hybrid nanocomposites / S. B. Kulkarni, Y. H. Navale, S. T. Navale, N. S. Ramgir, A. K. Debnath, S. C. Gadkari, S.K. Gupta, D.K. Aswal, V. B. Patil //Organic Electronics. – 2017. – V. 45. – P. 65-73.

146. Liu, G. Humidity enhanced ammonia sensing of porous polyaniline/tungsten disulfide nanocomposite film / G. Liu, Y. Zhou, X. Zhu, Y. Wang, H. Ren, Y. Wang, Ch. Gao, Y. Guo //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2020. – V. 323. – P. 128699.

147. Seo, J. H. The effect of processing additive on aggregated fullerene derivatives in bulk-heterojunction polymer solar cells / J. H. Seo, S. Y. Nam, K. S. Lee, T. D. Kim, S. Cho //Organic Electronics. – 2012. – V. 13. – №. 4. – P. 570-578.

148. Kumar, A. High efficiency polymer solar cells with vertically modulated nanoscale morphology / A. Kumar, G. Li, Z. Hong, Y. Yang //Nanotechnology. – 2009. – V. 20. – №. 16. – P. 165202.

149. Tiggemann, L. Low-cost gas sensors with polyaniline film for aroma detection / L. Tiggemann, S. Ballen, C. Bocalon, A. M., Graboski, A. Manzoli, P. S. de Paula Herrmann, Ju. Steffens, E. Valduga, C. Steffens // *Journal of food engineering*. – 2016. – V. 180. – P. 16-21.

150. Manzoli, A. Low-cost gas sensors produced by the graphite line-patterning technique applied to monitoring banana ripeness / A. Manzoli, C. Steffens, R. T. Paschoalin, A. A. Correa, W. F. Alves, F. L. Leite, P. S. Herrmann // *Sensors*. – 2011. – V. 11. – №. 6. – P. 6425-6434.

151. Potje-Kamloth, K. Photochemical Tuning of Field-Effect Transistor with Polyaniline Gate Conductor / K. Potje-Kamloth, B. J. Polk, M. Josowicz, J. Janata // *Advanced Materials*. – 2001. – V. 13. – №. 23. – P. 1797-1800.

152. Sustkova H. Polyaniline emeraldine salt as an ammonia gas sensor- Comparison of quantum-based simulation with experiment / H. Sustkova, A. Posta, J. Voves // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2019. – V. 114. – P. 113621.

Список основных публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук и входящие в базы Web of Science и Scopus:

A1. Ахметов, А.Р. Синтез гибридных молекул на основе напряженных полициклических углеводов и фуллерена C₆₀: применение тонких пленок на их основе в органической электронике / А.Р. Ахметов, Р.И. Аминов, И.Н. Муллагалиев, Р.Б. Салихов // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93. – № 9. – С. 1315-1325.

A2. Базунова М.В. Пленочные материалы на основе полимерных смесей натриевой соли п-сукцинила хитозана с поли-п-винилпирролидоном / М.В. Базунова, Р.А. Мустакимов, Р.Б. Салихов, И.Н. Муллагалиев // Журнал прикладной химии. – 2022. – Т. 95. – № 6. – С. 741-749.

A3. Андриянова А.Н. Влияние условий синтеза на физико-химические свойства поли-2-[(2e)-1-метил-2-бутен-1-ил]анилина / А.Н. Андриянова, Д.Э. Грибко, И.Н. Муллагалиев, Р.Б. Салихов, А.Г. Мустафин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2021. – Т. 63. – № 2. – С. 131-137.

A4. Salikhov R. B. Effect of the morphology of films of polyaniline derivatives poly-2-[(2E)-1-methyl-2-butene-1-yl] aniline and poly-2-(cyclohex-2-en-1-yl) aniline on sensory sensitivity to humidity and ammonia vapors / R. B. Salikhov, I. N. Mullagaliev, B. R. Badretdinov, A. D. Ostaltsova, T. T. Sadykov, A. G. Mustafin // Letters on Materials. – 2022. – Vol. 12. – no. 4. – P. 309-315.

A5. Salikhov R. B. Functionalized polyanilines: influence of the surface morphology on the electrophysical and sensory properties of thin films based on them / R. B. Salikhov, Y. N. Biglova, I. N. Mullagaliev, T. R. Salikhov, A. G. Mustafin // Letters on Materials. – 2021. – Vol. 11. – no. 2. – P. 140-145.

A6. Sadretdinova Z. R. 1, 2, 3-Triazolylfullerene-based n-type semiconductor materials for organic field-effect transistors / Z. R. Sadretdinova, A. R. Akhmetov, R. B.

Salikhov, I. N. Mullagaliev, T. R. Salikhov //Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – no. 3. – P. 320-322.

A7. Akhmetov A. R. Covalent Binding of Fullerene C60 to Strained Polycyclic Hydrocarbons: Promising Organic Field-effect Transistors Based on them / A. R. Akhmetov, R. I. Aminov, Z. R. Sadretdinov, R. B. Salikhov, I. N. Mullagaliev, T. R. Salikhov //Current Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 27. – no. 14. – P. 1277-1287.

A8. Khuzin A. A. Hybrid molecules based on fullerene C60 and dithienylethenes. Synthesis and photochromic properties. Optically controlled organic field-effect transistors / A. A. Khuzin, A. R. Tuktarov, O. V. Venidiktova, V. A. Barachevsky, I. N. Mullagaliev, T. R. Salikhov, L. M. Khalilov, L. L. Khuzina, U. M. Dzhemilev //Photochemistry and Photobiology. – 2022. – Vol. 98. – no. 4. – P. 815-822

A9. Salikhov R. B. Photoconductivity of thin films obtained from a new type of polyindole / R. B. Salikhov, A. G. Mustafin, I. N. Mullagaliev, T. R. Salikhov, A. N. Andriianova, L. R. Latypova, I. F. Sharafullin //Materials. – 2021. – Vol. 15. – no. 1. – P. 228-236.

A10. Andriianova A. N. The structural factors affecting the sensory properties of polyaniline derivatives / A. N. Andriianova, R. B. Salikhov, L. R. Latypova, I. N. Mullagaliev, T. R. Salikhov, A. G. Mustafin //Sustainable Energy & Fuels. – 2022. – Vol. 6. – no. 14. – P. 3435-3445.

A11. Tuktarov A. R. New n-type semiconductor material based on styryl fullerene for organic field-effect transistors / A. R. Tuktarov, N. M. Chobanov, Z. R. Sadretdinova, R. B. Salikhov, I. N. Mullagaliev, T. R. Salikhov, U. M. Dzhemilev //Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31. – no. 5. – P. 641-643.

A12. Mustafin A. G. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors / A. G. Mustafin, L. R. Latypova, A. N. Andriianova, I. N. Mullagaliev, S. M. Salikhov, R. B. Salikhov, G. S. Usmanova //RSC advances. – 2021. – Vol. 11. – no. 34. – P. 21006-21016.

A13. Mustafin A. G. Synthesis and Physicochemical Properties of Poly (2-ethyl-3-methylindole) / A. G. Mustafin, L. R. Latypova, A. N. Andriianova, S. M. Salikhov, A. F. Sattarova, I. N. Mullagaliev, R. B. Salikhov, I. B. Abdrakhmanov // *Macromolecules*. – 2020. – Vol. 53. – no. 18. – P. 8050-8059.

A14. Latypova L. R. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants / L. R. Latypova, A. N. Andriianova, S. M. Salikhov, I. N. Mullagaliev, R. B. Salikhov, I. B. Abdrakhmanov, A. G. Mustafin // *Polymer International*. – 2020. – Vol. 69. – no. 9. – P. 804-812.

A15. Salikhov R.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and graphene oxide fillers / R.B. Salikhov, R.A. Zilberg, I.N. Mullagaliev, T.R. Salikhov, Yu.B. Teres // *Mendeleev Communications*. – 2022. – Vol. 32. – no. 4. – P. 520-522.

A16. Tuktarov A. R. Optically controlled field effect transistors based on photochromic spiropyran and fullerene C60 films / A. R. Tuktarov, R. B. Salikhov, A. A. Khuzin, I. N. Safargalin, I. N. Mullagaliev, O. V. Venidiktova, T. M. Valova, V. A. Barachevsky, U. M. Dzhemilev // *Mendeleev Communications*. – 2019. – Vol. 29. – no. 2. – P. 160-162.

A17. Tuktarov A. R. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spiropyran hybrid molecule / A. R. Tuktarov, R. B. Salikhov, A. A. Khuzin, N. R. Popod'ko, I. N. Safargalin, I. N. Mullagaliev, U. M. Dzhemilev // *RSC advances*. – 2019. – Vol. 9. – no. 13. – P. 7505-7508.

A18. Salikhov T. R. Sensors for monitoring of the ambient air state based on thin films of modified polyaniline derivatives / T. R. Salikhov, I. N. Mullagaliev, A. A. Zinnatulina // *2021 International Conference on Electrotechnical Complexes and Systems (ICOECS)*. – IEEE, 2021. – P. 449-452.

Патенты:

A19. Датчик концентрации паров аммиака на основе тонкой пленки полианилина. Салихов Р.Б., Мустафин А.Г., Муллагалиев И.Н., Остальцова А.Д., Салихов Т.Р. Патент на изобретение RU 2802867 C1, 05.09.2023. Заявка № 2023110952 от 27.04.2023.

A20. Датчик относительной влажности воздуха на основе тонкой пленки полианилина. Салихов Р.Б., Мустафин А.Г., Муллагалиев И.Н., Остальцова А.Д., Салихов Т.Р. Патент на изобретение RU 2806626 C1, 02.11.2023. Заявка от 27.04.2023.

Другие публикации статьи в сборниках трудов и тезисов конференций:

1. Остальцова А.Д., Муллагалиев И.Н., Салихов Р.Б. Электронные датчики на основе органических тонкопленочных структур для обнаружения паров аммиака в воздухе // В сборнике: Водоснабжение, водоотведение и системы защиты окружающей среды. Статьи и тезисы. Уфа, 2023. С. 143-147.

2. Муллагалиев И.Н., Салихов Т.Р. Углеродные композитные тонкопленочные транзисторы на основе хитозана // В сборнике: Современные технологии композиционных материалов. Материалы VIII Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Отв. редактор У.Ш. Шаяхметов. Уфа, 2023. С. 216-219.

3. Муллагалиев И.Н., Салихов Т.Р. Производная полииндола для фотопереключаемых резистивных устройств // В сборнике: Современные технологии композиционных материалов. Материалы VIII Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Отв. редактор У.Ш. Шаяхметов. Уфа, 2023. С. 219-221.

4. Муллагалиев И.Н., Салихов Р.Б., Салихов Т.Р. Кинетика работы фототранзистора с тонкой пленкой на основе фуллерена и фотохромного полимера // В сборнике: Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в

конденсированных средах. Сборник трудов международной конференции, посвященной 300-летию Российской академии наук. 2023. С. 283.

6. Муллагалиев И. Н., Салихов Р. Б. Органические тонкопленочные полевые транзисторы на подложках из кремния и стекла //Актуальные вопросы современного материаловедения. – 2020. – С. 243-248.

7. Сафаргалин И. Н., Муллагалиев И. Н., Салихов Т. Р. Тонкие полимерные пленки в химических сенсорах и датчиках температуры //Актуальные вопросы современного материаловедения. – 2020. – С. 299-303.

8. Муллагалиев И. Н. Полевые транзисторы с транспортным слоем на основе производных фуллерена //Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. – 2020. – С. 77-77.

9. Муллагалиев И. Н., Павлов А. В. Тонкие пленки растворимых производных полианилина в датчиках аммиака //Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. – 2020. – С. 78-78.

11. Муллагалиев И. Н., Павлов А. В. Датчики относительной влажности воздуха на основе производных полианилина //Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. – 2020. – С. 80-80.

12. Муллагалиев И. Н., Андриянова А. Н., Салихов Т. Р. Химические сенсоры на основе тонких пленок производных полианилинов //Актуальные вопросы современного материаловедения. – 2020. – С. 92.

13. Салихов Р. Б., Муллагалиев И. Н., Салихов Т. Р. Фототранзисторы на основе тонких пленок фуллерена: расчет фоточувствительности //ББК 22.1+ 22.3 Ф94. – С. 100.

14. Муллағалиев И. Н., Салихов Р. Б., Андрианова А. Н. Полевые фототранзисторы с активным слоем полииндола: расчет подвижности носителей заряда //ББК 22.1+ 22.3 Ф94. – 2021. – С. 101.
15. Остальцова А. Д., Муллағалиев И. Н., Салихов Р. Б. Фототранзисторы на основе тонких пленок новых фуллерен производных //ББК 22.1+ 22.3 Ф94. – 2021. – С. 103.
16. Муллағалиев И. Н., Сафина Ю. Г. Фоторезисторы на основе тонких пленок новых полииндолов //Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. – 2021. – С. 106-107.
17. Муллағалиев И. Н., Сапарова А. А. Производные полианилина для применения в датчиках влажности воздуха в виде тонких пленок //Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. – 2021. – С. 108-110.
18. Муллағалиев И. Н. и др. Полимерные химические сенсоры обнаружения паров аммиака на пленках полианилинов //Современные технологии композиционных материалов. – 2021. – С. 120-123.
19. Муллағалиев И. Н., Бадретдинов Б. Р., Салихов Р. Б. Полевые транзисторы на основе пленок фуллеренов //Современные технологии композиционных материалов. – 2021. – С. 123-126.
20. Муллағалиев И. Н., Салихов Т. Р. Полевые фототранзисторы на основе тонких пленок органических материалов //Современные технологии композиционных материалов. – 2021. – С. 126-129.
21. Mullagaliev I.N., Andriianova A.N., Salikhov R.B. Photoresistors based on polyindole thin films // В книге: Functional materials. Book of abstract. 2021. С. 206.
22. Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R. Thin-film phototransistors based on fullerene and photochrome derivatives // В книге: Functional materials. BOOK OF ABSTRACT. 2021. С. 207.

23. Mullagaliev I.N., Salikhov R.B., Zinnatulina A.A. Electronic sensors of relative air humidity based on thin films of polyanilines // В книге: Functional materials. book of abstract. 2021. С. 308.

24. Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R. Thin films of polyanilines for detecting of ammonia vapors concentration // В книге: functional materials. book of abstract. 2021. С. 309.

25. Ханафин И.И., Муллагалиев И.Н. Сенсоры аммиака на основе тонких пленок // В сборнике: Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. материалы VII Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 60-летию первого полёта человека в космос. Уфа, 2021. С. 78-79.

26. Хасанов М.Р., Муллагалиев И.Н. В Полевой транзистор на фуллерене C₆₀ // В сборнике: Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. Материалы VII Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 60-летию первого полёта человека в космос. Уфа, 2021. С. 81.

27. Остальцова А.Д., Муллагалиев И.Н. Фототранзисторы на основе тонких пленок новых фуллерен производных // В сборнике: Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. материалы VII Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 60-летию первого полёта человека в космос. Уфа, 2021. С. 86-87.

28. Муллагалиев И.Н., Салихов Т.Р., Сафаргалин И.Н. Вольтамперные характеристики и расчет подвижности носителей заряда в полевых транзисторах на основе тонких пленок $pa\dot{n}i$ // В книге: Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции "Уфимская осенняя математическая школа-2021". Тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых,

посвященной 100-летию профессора БашГУ Фарзтдинова Миркашира Минигалиевича. Отв. редактор Л.А. Габдрахманова. Уфа, 2021. С. 96.

29. Муллағалиев И.Н., Салихов Т.Р., Сафарғалин И.Н Вольтамперные характеристики полевых транзисторов на основе тонких пленок С60 // В книге: Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции "Уфимская осенняя математическая школа-2021". Тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию профессора БашГУ Фарзтдинова Миркашира Минигалиевича. Отв. редактор Л.А. Габдрахманова. Уфа, 2021. С. 97.

30. Бадретдинов Б.Р., Муллағалиев И.Н., Салихов Р.Б. Определение влажности воздуха сенсорами на основе тонких пленок PANI // В книге: Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции "Уфимская осенняя математическая школа-2021". Тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию профессора БашГУ Фарзтдинова Миркашира Минигалиевича. Отв. редактор Л.А. Габдрахманова. Уфа, 2021. С. 98.

31. Муллағалиев И.Н., Салихов Т.Р., Зиннатулина А.А. Сенсорные свойства тонких пленок полианилина при взаимодействии с парами аммиака // В книге: Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник Международной научной конференции "Уфимская осенняя математическая школа-2021". Тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию профессора БашГУ Фарзтдинова Миркашира Минигалиевича. Отв. редактор Л.А. Габдрахманова. Уфа, 2021. С. 99.

32. Муллағалиев И.Н., Андриянова А.Н., Салихов Т.Р. Тонкопленочные химические сенсоры на основе модифицированных полианилинов // В сборнике:

Электроника, фотоника и молекулярная физика. Труды 63-й Всероссийской научной конференции МФТИ . 2020. С. 153-154.

33. Муллағалиев И.Н., Салихов Р.Б. Тонкопленочные полевые транзисторы на основе производных C_{60} и оксида алюминия // В книге: Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании. Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Отв. редакторы Е.Г. Екомасов, Л.А. Габдрахманова. Уфа, 2020. С. 176-177.

34. Муллағалиев И.Н., Павлов А.В., Салихов Т.Р. Химические сенсоры паров аммиака и H_2O на основе тонких пленок $\text{p}(\text{ANI})$ // В книге: Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании. Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Отв. редакторы Е.Г. Екомасов, Л.А. Габдрахманова. Уфа, 2020. С. 177-178.

35. Муллағалиев И.Н., Бадретдинов Б.Р., Салихов Р.Б. Фоточувствительные полевые транзисторы на основе тонких пленок органических материалов // В книге: Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании. Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Отв. редакторы Е.Г. Екомасов, Л.А. Габдрахманова. Уфа, 2020. С. 178-179.

36. Муллағалиев И.Н., Андриянова А.Н., Салихов Т.Р. химические сенсоры на основе тонких пленок производных полианилинов // В сборнике: Актуальные научно-технологические проблемы эффективного развития аппаратостроения для нефтегазохимического комплекса. Материалы международной научно-практической конференции.. Уфа, 2020. С. 202-206.

37. Муллағалиев И.Н., Сафаргалин И.Н., Салихов Т.Р. органические материалы в тонкопленочных полевых фототранзисторах и солнечных элементах // В сборнике: Актуальные вопросы современного материаловедения. материалы VI Международной молодежной научно-практической конференции. Отв. ред. Куковинец О.С., 2020. С. 239-243.

38. Муллагалиев И.Н., Салихов Р.Б. Органические тонкопленочные полевые транзисторы на подложках из кремния и стекла // В сборнике: Актуальные вопросы современного материаловедения. материалы VI Международной молодежной научно-практической конференции. Отв. ред. Куковинец О.С., 2020. С. 243-248.

39. Сафаргалин И.Н., Муллагалиев И.Н., Салихов Т.Р. Тонкие полимерные пленки в химических сенсорах и датчиках температуры // В сборнике: Актуальные вопросы современного материаловедения. материалы VI Международной молодежной научно-практической конференции. Отв. ред. Куковинец О.С., 2020. С. 299-303.

40. Муллагалиев И.Н. Полевые транзисторы с транспортным слоем на основе производных фуллерена // В книге: Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. Материалы VI Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Ленина. Отв. редактор Л.А. Габдрахманова. 2020. С. 77.

41. Муллагалиев И.Н., Павлов А.В. Тонкие пленки растворимых производных полианилина в датчиках аммиака // В книге: Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. Материалы VI Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 150-летию со дня рождения В.И. Ленина. Отв. редактор Л.А. Габдрахманова. 2020. С. 78.