

На правах рукописи

МУЛЛАГАЛИЕВ ИЛЬНУР НАИЛЕВИЧ

**ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ  
ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА И ПОЛИАНИЛИНА**

Специальность 1.3.8.

Физика конденсированного состояния вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена на кафедре инфокоммуникационных технологий и наноэлектроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Научный руководитель: **Салихов Ренат Баязитович,**  
доктор физико-математических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», заведующий кафедрой инфокоммуникационных технологий и наноэлектроники

Официальные оппоненты: **Никитенко Владимир Роленович,**  
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», профессор кафедры физики конденсированных сред

**Титова Светлана Геннадьевна,**  
доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение. Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук, г. Уфа

Защита состоится 11 октября 2024 года в 12.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 при ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет» по адресу: 454001 г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал (ауд. 353).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Челябинского государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>.

Копии отзывов на автореферат просьба высылать по электронной почте по адресу: [ilnur9409@mail.ru](mailto:ilnur9409@mail.ru)

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета 24.2.431.01  
д-р физ. мат. наук, доцент

М.А. Загребин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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. Разрабатываются подходы для синтеза растворимых форм данных производных, 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 используется 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 и 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 компонент 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 сродству 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 пленок 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 пленок с целью создания однородных слоев с контролируемой толщиной и хорошей адгезией.

2. Измерение электрофизических параметров и физико-химических свойств тонких пленок на основе новых производных фуллерена и полианилина.

3. Исследование характеристик многослойных тонкопленочных структур (фоторезисторов, полевых транзисторов и фототранзисторов) на основе новых производных фуллерена и полианилина.

4. Изучение сенсорной чувствительности к влажности воздуха и парам аммиака тонких пленок 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 на концентрацию паров аммиака.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке методов создания тонких пленок производных фуллерена и полианилина с заданными свойствами для их применения в органических тонкопленочных электронных компонентах: полевых транзисторах, оптоэлектронных устройствах (фототранзисторах, фоторезисторах), а так же сенсорах относительной влажности воздуха и концентрации паров аммиака.

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

-Получены тонкопленочные материалы n-типа из стирилфуллерена, пирролидинофуллерена, поли(2-этил-3-метилиндол)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 ( $H_6$  и  $F_6$ ) и поли(2-этил-3-метилиндол)а, созданы фототранзисторы и фоторезисторы 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 от 0 до  $40 \text{ мг/м}^3$ .

-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); 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 «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 научных работ, в том числе: 18 – в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК Минобрнауки РФ, из них 5 – перечня RSCI и 13 – индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science, 30 тезисов докладов на международных, всероссийских и региональных конференциях. Также получены 2 патента на изобретения Российской Федерации.

**Вклад автора** состоит в участии в постановке цели и задач исследований, в разработке экспериментальных методов исследования и их осуществлении, в личном создании образцов тонкопленочных резисторов, фототранзисторов и сенсоров на основе новых материалов, в проведении численных расчетов, 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, проведенные 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, списка основных публикаций по теме диссертации. Общий объем диссертации 144 страниц машинописного текста, включая 5 таблиц, 57 рисунков и схем. Список использованной литературы содержит 152 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения, выносимые на защиту, приводятся сведения об апробации работы и публикациях.

**В первой главе** содержится литературный обзор, результаты анализа публикаций, касающихся электрофизических свойств пленок, как производных фуллерена, так и полианилина. Представлены методы создания пленок на основе этих веществ и исследования

характеристик полевых транзисторов, фототранзисторов и резистивных сенсоров. Приведены исследования морфологии поверхностей пленок.

**Во второй главе** находится описание методов и технологий, которые были использованы для изготовления пленок и получения данных о морфологии поверхности тонкопленочных структур на основе новых производных фуллерена и полианилина.

Тонкие пленки растворимых производных полианилина и фуллерена были получены методом центрифугирования, затем пленки нагревали в печи при температуре 70° С и выдерживали около 30 мин для испарения остаточного растворителя. Кроме того, отдельные пленки были получены термическим вакуумным напылением из ячейки Кнудсена.

В полевых транзисторах, фототранзисторах и в фоторезисторах были использованы стеклянные подложки, покрытые слоем ИТО, который играл роль затвора и электрода. Подложки были очищены в растворе этанола и высушены в течение 10 мин в печи при 50°С. Перед получением пленки подзатворного диэлектрика подложки отжигались в печи при 350 °С. В качестве диэлектрика были использованы пленки  $AlO_x$  толщиной 400 нм. Пленки  $AlO_x$  создавались центрифугированием из раствора. Для полевых транзисторов поверх подзатворного диэлектрика были нанесены два алюминиевых электрода (сток и исток) толщиной 500 нм. Зазор между контактами сток - исток составлял 50 мкм, а ширина зазора - 2 мм. Потом наносился активный слой из производных фуллерена в область зазора. Для фототранзисторов после диэлектрика наносились пленки фоточувствительного вещества из раствора и фуллерена  $C_{60}$  из ячейки Кнудсена толщиной ~150 нм. Пленки пирролидинофуллерена и смеси фуллерена  $C_{60}$  с дитиенилэтенем были получены методом центрифугирования из раствора. Параметры центрифугирования: скорость вращения - 800 об/мин, время вращения - 2 мин.

В фоторезисторных устройствах исследованы тонкие пленки поли(2-этил-3-метилендола). Пленку полииндола наносили поверх ИТО методом центрифугирования (время вращения 2 мин, скорость вращения для трех разных образцов составляла 700, 800, 900 об/мин, соответственно). Для фоторезисторов верхний контакт был в виде алюминиевой пленки и имел форму незамкнутого квадратного контура с шириной стенки 1 мм и стороной 5 мм.

В работе исследованы тонкие пленки производных полианилина в качестве чувствительных сенсоров влажности воздуха и концентрации паров аммиака в воздухе. В качестве подложки был использован ситалл. На ситалл сверху были нанесены алюминиевые электроды методом термического напыления толщиной 400 нм. В область зазора между электродами в 50 мкм наносились пленки производных полианилина методом центрифугирования из раствора толщиной не более 300 нм.

Контроль толщины и исследование морфологии поверхности пленки производили с помощью сканирующего зондового микроскопа Nanoeducator II и сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira LMS.

**В третьей главе** содержатся результаты изучения свойств тонких пленок на основе производных фуллерена и полианилина.

Фуллерен - это молекулярная форма углерода, причем, C60 по сравнению с C70 обладает более устойчивой структурой. Полианилин - это полимер с цепочками на основе ароматических аминов, и он содержит в структуре гетероциклический атом азота. Данные полимеры химически модифицируют, создавая производные, что улучшает их электрофизические свойства - увеличивается проводимость. Модификации также направлены на создание растворимых форм, что необходимо для получения тонких пленок из данных материалов методом центрифугирования.

**В разделе 3.1** рассчитана подвижность носителей заряда в тонкопленочных транзисторах на основе новых материалов, которая составила десятки тысячных  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  (Таблица 1).

Расчет подвижности носителей заряда проводился по формуле:

$$I_{СИ} = (W/L)\mu C(V_3 - V_{ПОР})V_{СИ}, \quad (1)$$

где  $W$  – ширина канала,  $L$  – длина канала,  $C$  – емкость на квадрат площади изолятора затвора AlOx (для толщины 400 нм  $C = 8,9 \text{ нФ} \cdot \text{см}^{-2}$ ),  $V_3$  – напряжение затвора,  $V_{СИ}$  – напряжение между стоком и истоком,  $V_{ПОР}$  — пороговое напряжение.

Таблица 1. Подвижность носителей заряда в тонких пленках.

№	Название исследуемых органических веществ	Подвижность, $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1.	Фуллерен C60	0,002
2.	Стирилфуллерен	0,017
3.	PCBM	0,070
4.	Пирролидинофуллерен (H <sub>6</sub> )	0,014
5.	Раздельные слои фуллерена C60 и дитиенилэтена (H <sub>6</sub> )	0,001
6.	Смесь фуллерена C60 и дитиенилэтена (H <sub>6</sub> )	0,008
7.	Пирролидинофуллерен (F <sub>6</sub> )	0,043
8.	Раздельные слои фуллерена C60 и дитиенилэтена (F <sub>6</sub> )	0,003
9.	Смешанные порошками C60 и дитиенилэтена (F <sub>6</sub> )	0,012
10.	Поли(2-этил-3-метилиндол)	0,016

**В разделе 3.2** приведены результаты исследования фотоэлектронных свойств. Реакция изготовленных транзисторов на внешнее воздействие оценивалась по характеристикам

фоточувствительности (P) и чувствительности (R) (Таблица 2). 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  $I_{\phi}$  - 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 ( $P_{\text{опт}}$ ); следовательно, чувствительность R может быть рассчитана по формуле:

$$R = I_{\phi} P_{\text{опт}} = (I_{\text{свет}} - I_{\text{темн}}) / a E_{\text{опт}}, \quad (3)$$

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

Таблица 2. Фоточувствительность (P) и чувствительность (R) тонких пленок.

№	Название исследуемых органических веществ	Фоточувствительность, P	Чувствительность, R, нА·Вт <sup>-1</sup>
1.	Пирролидинофуллерен (H <sub>6</sub> )	1500	750
2.	Раздельные слои фуллерена C60 и дитиенилэтена (H <sub>6</sub> )	830	415
3.	Смесь фуллерена C60 и дитиенилэтена (H <sub>6</sub> )	200	100
4.	Пирролидинофуллерен (F <sub>6</sub> )	4000	2000
5.	Раздельные слои фуллерена C60 и дитиенилэтена (F <sub>6</sub> )	920	460
6.	Смесь фуллерена C60 и дитиенилэтена (F <sub>6</sub> )	350	175
7.	Поли(2-этил-3-метилиндола)	1000	500

Отметим сравнительно высокую фоточувствительность и чувствительность у производных пирролидинофуллерена и поли(2-этил-3-метилиндола).

**В разделе 3.3** представлены исследования морфологии поверхности пленок (рис. 1-4). При изготовлении пленок фуллерена C60, стирилфуллерена, РСВМ термическим методом в вакууме из ячейки Кнудсена, среднеквадратичная шероховатость составляла 7, 31, 10 нм, соответственно. У пленок стирилфуллерена и РСВМ, созданных методом центрифугирования, среднеквадратичная шероховатость имела значения 71 и 96 нм. Транзисторы с пленками РСВМ из ячейки Кнудсена имели лучшую подвижность носителей заряда при низкой шероховатости (рис. 1). При использовании метода центрифугирования пленка стирилфуллерена имела лучшую подвижность носителей заряда по сравнению с пленкой РСВМ и меньшую шероховатость (рис. 2).

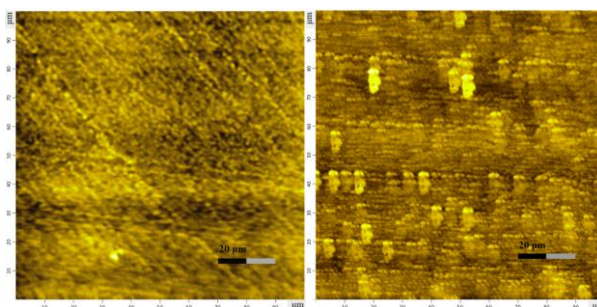


Рисунок 1. Изображение поверхности плёнок РСВМ (слева) и стирилфуллерена (справа), полученных вакуумным напылением.

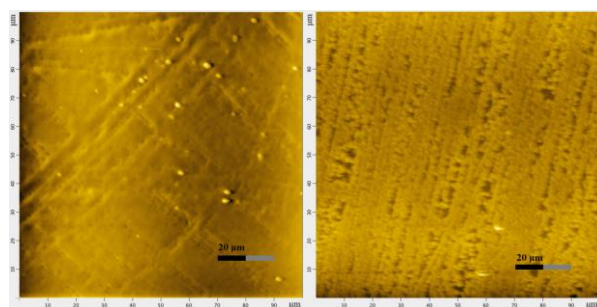


Рисунок 2. Изображение поверхности плёнок на основе РСВМ (слева) и стирилфуллерена (справа), полученных методом центрифугирования.

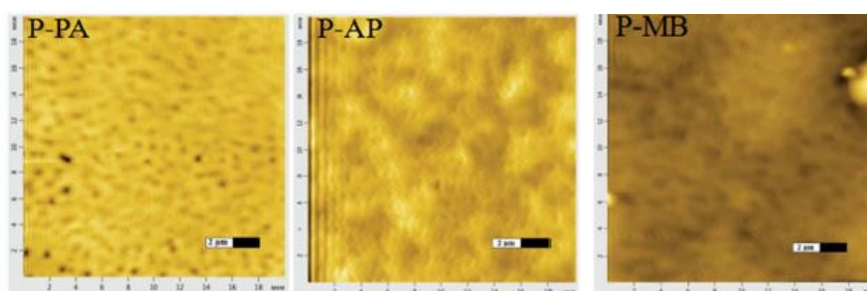


Рисунок 3. Атомно-силовая микроскопия поверхности полианилиновых пленок

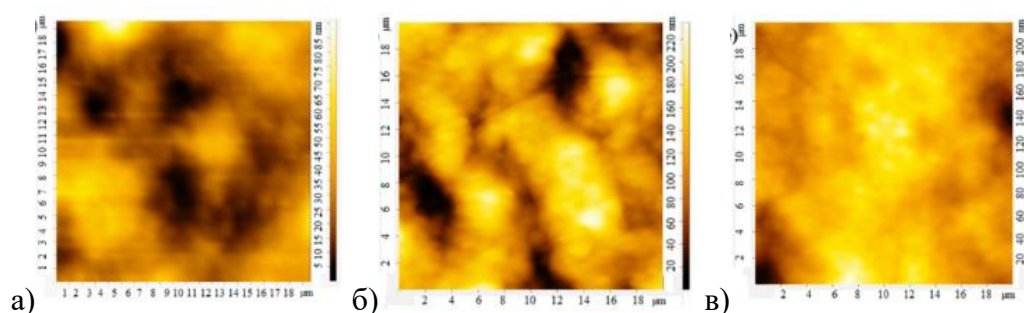


Рисунок 4. АСМ изображения пленок полииндола, полученных при скоростях вращения: 700 об/мин (а), 800 об/мин (б), 900 об/мин (в).

Для производных полианилина замечена низкая шероховатость на уровне единиц нм и хорошая проводимость пленок при воздействии влажности воздуха (рис. 3). Для сенсоров аммиака важна большая шероховатость, чтобы обеспечить большую площадь взаимодействия с аналитом.

Для полииндола при изменении скорости вращения при центрифугировании шероховатость уменьшалась от 25 нм до 13 нм при увеличении скорости от 700 до 900 об/мин (рис. 4).

В разделе 3.4 описаны результаты исследования сенсорных свойств тонких пленок на основе производных полианилинов. Лучшая сенсорная чувствительность и селективность к влажности воздуха выявлена у тонких пленок 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, возрастание влажности воздуха приводит к почти линейному увеличению проводимости. Обнаружена сенсорная чувствительность тонких пленок поли[2-(1-метилбутил)анилин]а к парам аммиака в воздухе.

В четвертой главе приведены исследования тонких пленок производных фуллерена в тонкопленочных электронных компонентах (полевых транзисторах и фототранзисторах), а также пленок полииндола в фоторезисторах и фототранзисторах. Представлены их вольтамперные характеристики и результаты расчетов подвижности носителей заряда.

В разделе 4.1 описаны полевые транзисторы (ПТ) (рис. 5) с транспортным слоем на основе фуллерена C<sub>60</sub> (1), стирилфуллерена (2) и PCBM (3) в качестве органических полупроводников и проведено сравнение их электрофизических свойств.

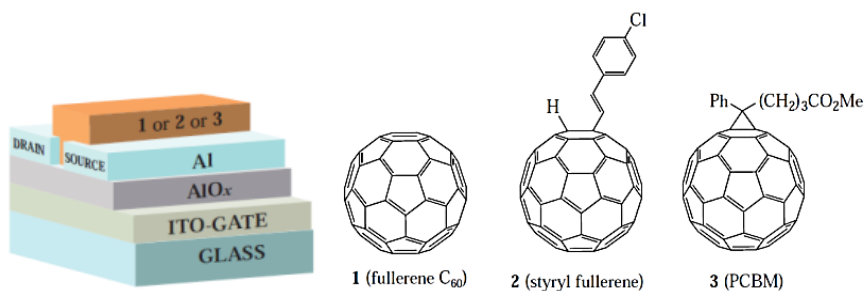


Рисунок 5. Структуры экспериментальных полевых транзисторов и соединений на основе фуллерена 1-3.

Положительное напряжение затвора увеличивало токи всех трех типов транзисторов; такое поведение соответствует электронному типу проводимости транспортного канала ПТ. Кроме того, полученные зависимости носят нелинейный характер (рис. 6-7). Транзистор с полупроводниковым слоем на основе фуллерена C<sub>60</sub> имел наименьшие токи до 40 нА. Наилучшие результаты были достигнуты для транзистора на основе PCBM при термическом методе создания пленки из ячейки Кнудсена: выходные токи превышали токи транзисторов на основе стирилфуллерена и фуллерена C<sub>60</sub> в 3 и 9 раз, соответственно (рис. 6). Подвижность носителей заряда в активном слое ПТ составила 0,002, 0,017 и 0,070 см<sup>2</sup>·В<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> для транзисторов на основе фуллерена C<sub>60</sub>, стирилфуллерена и PCBM, соответственно.

Подвижности активных слоев стирилфуллерена и РСВМ, изготовленных методом центрифугирования, имели значения  $0,035$  и  $0,021 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

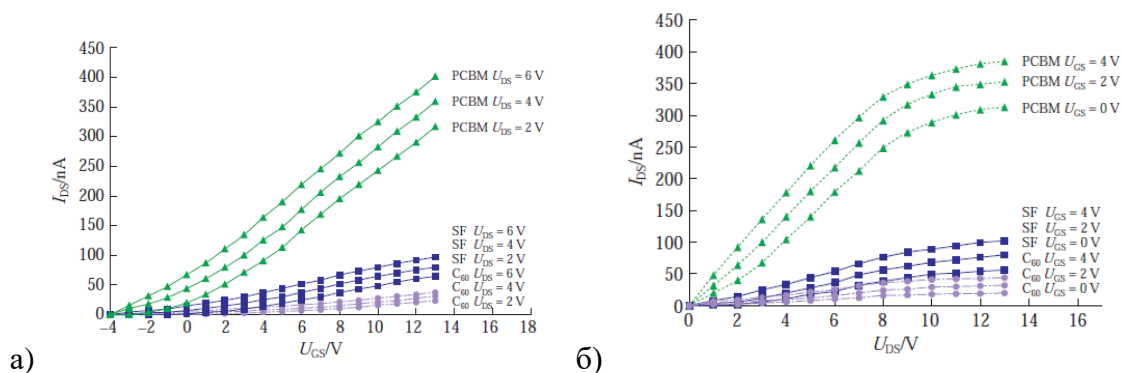


Рисунок 6. Выходные (а) и передаточные (б) вольтамперные характеристики полевых транзисторов с транспортным слоем из С60, стирилфуллерена (SF) и РСВМ.

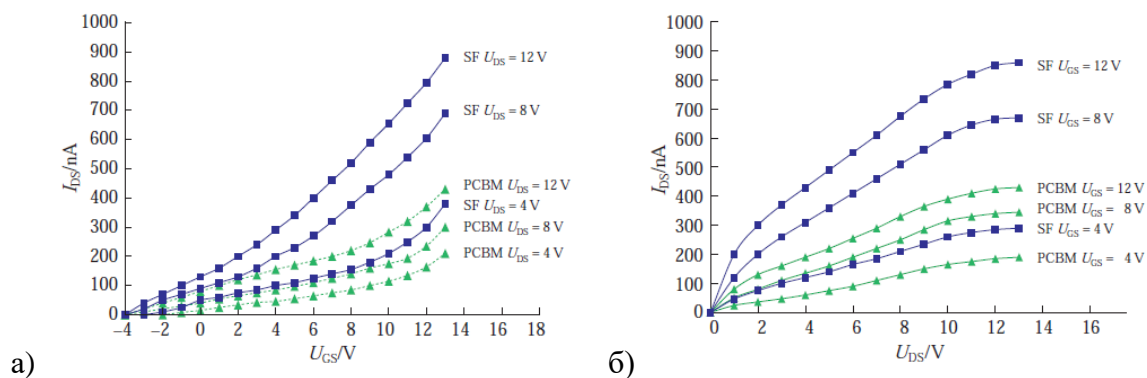


Рисунок 7. Выходные (а) и передаточные (б) вольтамперные характеристики полевых транзисторов с транспортным слоем из стирилфуллерена (SF) и РСВМ, нанесенным методом центрифугирования.

Исходя из заданных значений подвижности носителей заряда, максимальная частота переключения для разработанных транзисторных структур может быть рассчитана из формулы:

$$f = \mu V_{СИ} / (2pL^2), \quad (4)$$

где  $L$  — длина транспортного канала,  $V_{СИ}$  — напряжение сток-исток,  $\mu$  — подвижность носителей.

Значения частот переключения  $432$  Гц и  $1,7$  кГц были получены для стирилфуллерена и РСВМ, соответственно, приготовленных методом термического напыления. В случае метода центрифугирования для транзисторов на основе стирилфуллерена и РСВМ были найдены частоты переключения  $891$  и  $534$  Гц, соответственно. Обратите внимание, что эти значения не очень велики из-за большой длины транспортного канала  $50$  мкм. Согласно формуле (4), уменьшение этого параметра в  $100$  раз увеличивает частоту коммутации на четыре порядка.



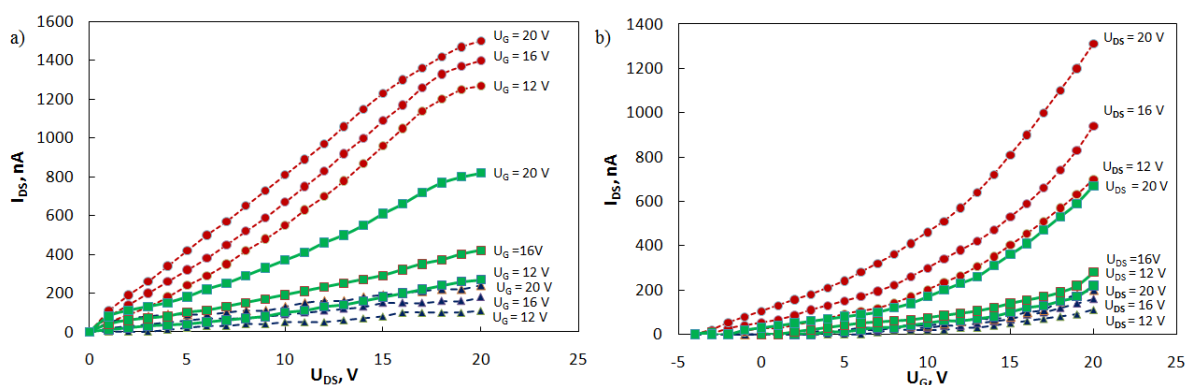


Рисунок 10. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики ФТ на основе пирролидинофуллерена **3** (●), отдельных слоев фуллерена С60 и дитиенилэтена **1** (▲), смеси С60 и дитиенилэтена **1** (■).

Расчетные значения подвижности носителей составляют  $\mu$ (отдельные слои С60 и **2**)=0,003  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\mu$ (смесь С60 и **2**)=0,012  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\mu$ (**4**)=0,043  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\mu$ (отдельные слои С60 и **1**)=0,001  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\mu$ (смесь С60 и **1**)=0,008  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $\mu$ (**3**)=0,014  $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Значения подвижности слоев устройств с гибридными молекулами **3** и **4** (тип А) на порядок больше устройств с отдельными слоями (тип В). Полученные значения сопоставимы с литературными данными для пленок фуллеренов и производных фуллеренов, используемых в органической электронике.

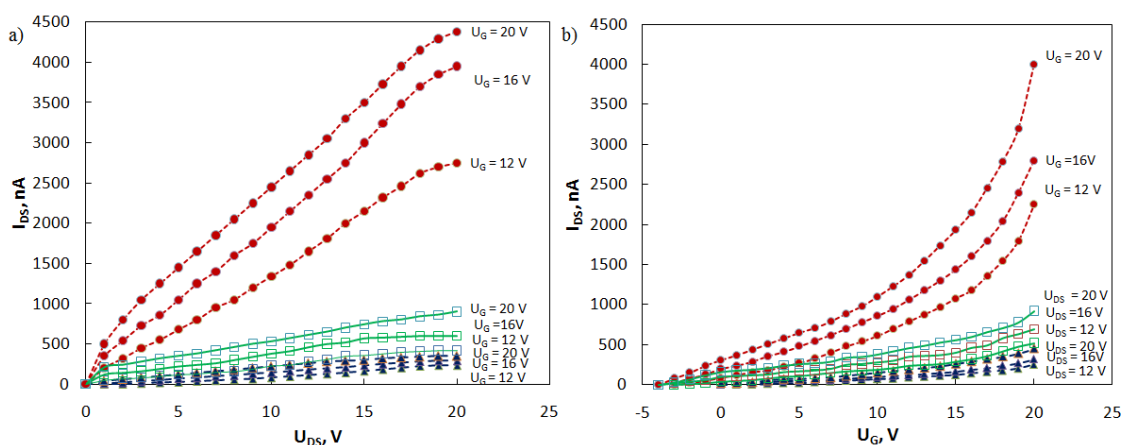


Рисунок 11. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики ФТ на основе пирролидинофуллерена **4** (●), отдельных слоев С60 и дитиенилэтена **2** (▲), смеси С60 и дитиенилэтена **2** (■).

Оценка фоточувствительности  $P$  по формуле (2) для дитиенилэтена **2** и его гибридной молекулы **4** в устройствах типа С, В и А составила 350, 920 и 4000, соответственно. Для

дитиенилэтена **1** и пирролидинофуллерена **3**, аналогичный показатель составил 200 (ФТ типа С), 830 (ФТ типа В) и 1500 (ФТ типа А).

Расчетные значения чувствительности  $R$  для гибридного соединения **4** и его прекурсора **2** составили 175 (ФТ типа С), 460 (ФТ типа В) и 2000 (ФТ типа А)  $\text{мкА}\cdot\text{Вт}^{-1}$ . Аналогичный показатель для гибрида **3** и его исходного дитиенилэтена **1** составил 100, 415 и 750  $\text{мкА}\cdot\text{Вт}^{-1}$  для транзисторов типа С, В и А, соответственно. При расчетах учитывалось, что площадь устройства, освещаемая светом, не превышала  $10^{-3} \text{ см}^2$ . Таким образом, исходя из характеристик источника УФ света, который обеспечивал плотность падающей мощности около  $2\text{--}3 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ , общая плотность излучения на фототранзисторе составила около 2 мВт.

Кинетика релаксации тока  $I_{\text{СИ}}$  для изготовленных ФТ при включении и выключении УФ света (мощностью  $2\text{--}3 \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ ) для  $V_{\text{СИ}} = 16 \text{ В}$  и  $V_3 = 16 \text{ В}$  приведена на рис. 12-13.

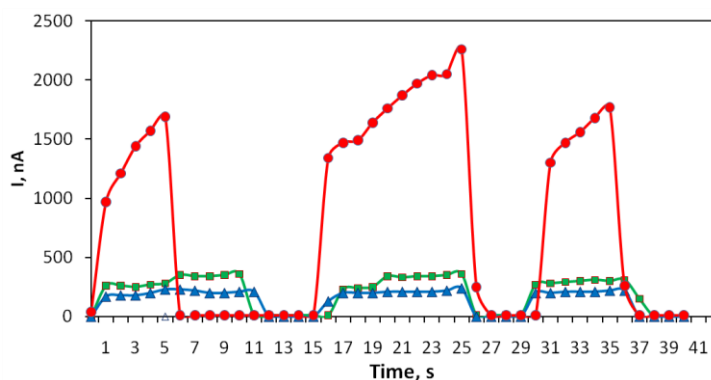


Рисунок 12. Кинетика увеличения и уменьшения токов  $I_{\text{СИ}}$  для ПТ пирролидинофуллерена **4** (●), отдельных слоев фуллерена С60 и дитиенилэтена **2** (▲), смеси С60 и дитиенилэтена **2** (■).

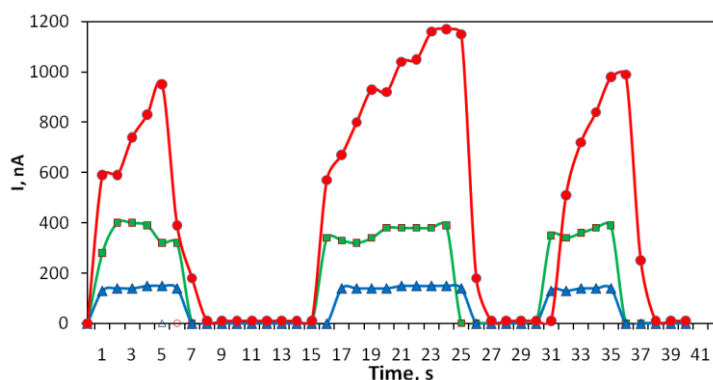


Рисунок 13. Кинетика увеличения и уменьшения токов  $I_{\text{СИ}}$  для ПТ пирролидинофуллерена **3** (●), отдельных слоев фуллерена С60 и дитиенилэтена **1** (▲), смеси С60 и дитиенилэтена **1** (■).

Выходной ток зависит от времени облучения токопроводящего канала, максимальное значение на образцах с отдельными и гибридными слоями достигается через 1 с и 4-7 с после включения света, соответственно. Исходное состояние транзисторов восстанавливается в

течение 1-2 с после выключения активирующего излучения. Из приведенных рисунков видно, что устройства, изготовленные на основе гибридного соединения **3**, **4** характеризуются значениями токов в 4-5 раз большими, чем транзисторы, полученные из дитиенилэтена **1**, **2**. Данные графиков изготовленных устройств свидетельствуют о возможности многократного переключения между включенным и выключенным состояниями с сохранением своих электрических характеристик, что говорит об их стабильности и надежности.

В разделе 4.3 с пленкой полииндола (рис. 14), синтезированного с применением полианилина РСІРА, созданы фоторезисторы (рис. 15а). Было обнаружено, что поли(2-этил-3-метилиндол) (2ЕЗМРІn) хорошо растворим. При изучении оптических свойств по спектрам поглощения образцов РСІРА обнаружено два максимума поглощения при 293 и 523 нм, которые соответствуют переходу электрона  $\pi$ - $\pi^*$  между соседними ароматическими кольцами и переходу электрона  $\pi$ - $\pi^*$  в хиноидном фрагменте макромолекулярной цепи, являющимися характерными пиками для производных полианилина (ПАНИ). В УФ-спектре полииндола наблюдается один максимум поглощения при 269 нм, что подтверждает изменение внутримолекулярной структуры полимера.

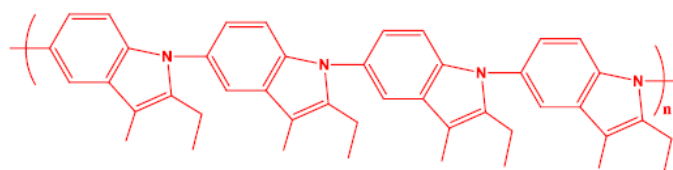


Рисунок 14. Структура полииндола.

Пленки были созданы из растворов полимера в диметилформамиде ДМФА (0,1 г/мл) методом центрифугирования при: (1) 700, (2) 800 и (3) 900 об/мин и измерены зависимости фотопроводимости от скорости центрифугирования (рис. 15б).

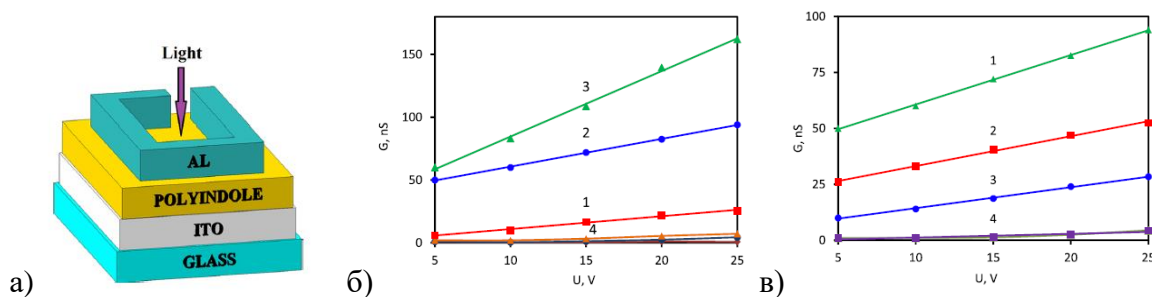


Рисунок 15. (а) Структура образца фоторезисторного устройства; (б) зависимость фотопроводимости пленок от напряжения: 1–3 – полученная при облучении, 4 – темновая проводимость; (в) зависимость фотопроводимости пленок от напряжения при разном расстоянии от источника света до образца: 1 – 10; (2) 20; и (3) 30 мм.

Из графиков (рис. 15) видно, что фотопроводимость образцов увеличивается почти на 2 порядка по сравнению с темновой проводимостью. При воздействии УФ-излучения с длиной волны 365 нм (энергия фотонов 3,4 эВ), что больше ширины запрещенной зоны 2,40 эВ, в объеме пленки 2E3MPIn образуются электронно-дырочные пары, приводящие к увеличению электропроводности. Кроме того, скорость центрифугирования влияет на однородность, структурную упорядоченность и толщину пленок. В результате изменяется сопротивление образцов и подвижность носителей заряда, а также фотопроводимость. На рис. 15в представлена зависимость фотопроводимости одного из образцов, полученных центрифугированием при скорости вращения 800 об/мин, от расстояния до источника света. По спектральным характеристикам Hamamatsu LC8 плотность мощности излучения составляет 3500 мВт/см<sup>2</sup> на расстоянии 10 мм, 1050 мВт/см<sup>2</sup> на 20 мм и 350 мВт/см<sup>2</sup> на 30 мм. С уменьшением плотности мощности излучения уменьшается и число фотонов, достигающих поверхности образцов, что замедляет генерацию электронно-дырочных пар. Фотопроводимость уменьшается в 4-5 раз при увеличении расстояния от источника света до образца от 10 до 30 мм.

В разделе 4.4 изготовлены фототранзисторы с пленкой полииндола (рис.16а). Были измерены семейства выходных и передаточных ВАХ фототранзистора (рис.16б). Изучение вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов показало, что при отсутствии облучения токи в фототранзисторах составляют около 1 нА и менее. Облучение области зазора транзистора ультрафиолетовым светом (350 нм) увеличивает ток сток-исток на три порядка. Расчетное значение подвижности носителей в активном слое изготовленных ФТ  $\mu(2E3MPIn) = 0,016 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что сравнимо с подвижностью для этого класса соединений.

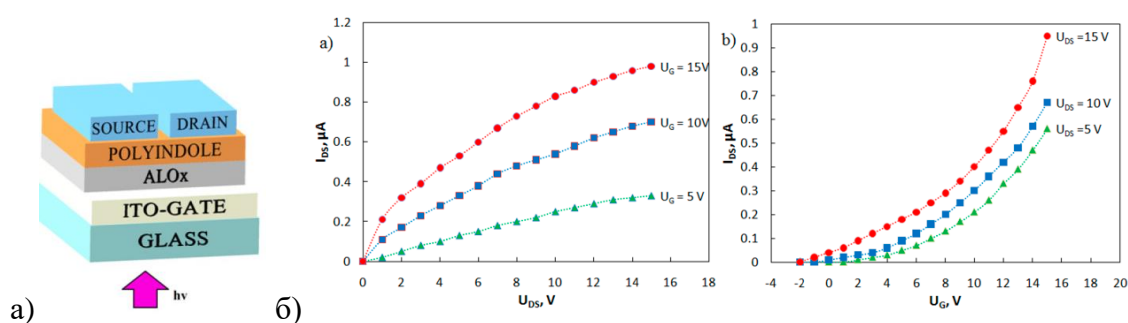


Рисунок 16. а) Структура фототранзистора с фоточувствительной пленкой полииндола; б) Выходные (а) и передаточные (б) вольтамперные характеристики фототранзистора.

В пятой главе содержатся результаты изучения свойств тонких пленок производных полианилина под воздействием влажности воздуха и паров аммиака.

В разделе 5.1 проверена сенсорная чувствительность тонких пленок производных полианилина (рис. 17) на относительную влажность воздуха. Производные ПАНИ использовались в качестве активных материалов для создания химических сенсоров в виде тонкопленочных резисторов. Полимерные пленки получали центрифугированием из раствора.

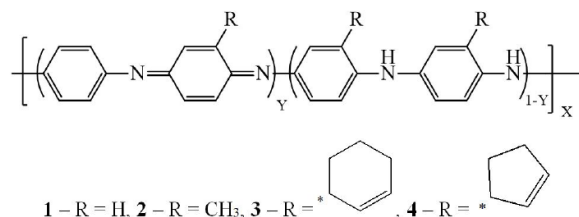


Рисунок 17. 1) ПАНИ, 2) поли(анилин-со-орто-толуидин), 3) поли {анилин-со-2-(циклогекс-2-ен-1-ил)анилин}, 4) поли{анилин-со-2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин}.

Исследованы зависимости проводимости резистивных структур на основе тонких пленок производных ПАНИ от относительной влажности воздуха (рис. 18а) и оценено время отклика этих структур.

Проводимость образцов увеличивается с увеличением влажности окружающей атмосферы (рис. 18а). На рис. 18а представлены электропроводности производных полианилина: поли[2-(2-хлоро-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] (РСІРА-НА, допированный HNO<sub>3</sub>), (РСІРА-СА, допированный H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (РСІРА-НА, допированный HCl), (РСІРА-РА, допированный HClO<sub>4</sub>). В образцах, легированных HNO<sub>3</sub>, наблюдалось значительное изменение электропроводности: она увеличилась линейно почти на порядок до 12 нСм. Проводимость образцов, легированных H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, увеличилась с 0,5 до 5 нСм. Проводимость образца РСІРА-НА изменялась несколько слабее, легированные HClO<sub>4</sub> наиболее слабо реагировали на влажность. Поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин] (Р-РА) (рис. 18б) изменял проводимость наиболее сильно и линейно от 27 до 280 нСм.

Результаты по характеристикам отклика датчиков при резком снижении влажности воздуха показали, что время отклика датчиков не превышает 2–3 с, что является хорошим показателем для электронных гигрометров. Скорее всего, это время соответствует диффузионному выравниванию влажности при резком открытии колпака, под которым находится датчик. Изменение электропроводности при повышении влажности может быть связано с легированием исследуемого полимера, поскольку при взаимодействии некоторых фрагментов полимерной молекулы с гидроксильной группой или ионом водорода может образовываться комплекс с переносом заряда. Этот комплекс образуется за счет того, что молекула воды при попадании в полимерную пленку полианилина диссоциирует по схеме

$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ . Наличие ионов  $\text{H}^+$  в ПАНИ приводит к протонированию, в результате чего увеличивается электропроводность. При протонировании нейтральные молекулы ПАНИ приобретают протоны, образуя положительно заряженные локальные центры, расположенные на атомах азота, которые облегчают движение валентных электронов от одного такого центра к другому, вызывая прыжковую проводимость.

В разделе 5.2 исследованы сенсоры концентрации паров аммиака с пленками на основе производных ПАНИ. Проверены полимеры поли[2-(1-метилбутил)анилин] (P-MB), поли[2-(2-аминофенил)пентан-2-ол](P-AP) и поли[2-(1-метилбут-1-ен-1-ил)анилин] (P-PA) в качестве чувствительных материалов в резистивных датчиках. Результаты представлены на рис. 18в.

Формирование более выровненной структуры производного ПАНИ способствует переносу заряда по цепи полимера. Результаты измерения вольтамперных характеристик подтверждают предположение о высокой подвижности носителей заряда как вдоль отдельных цепей полимера, так и между соседними цепями за счет геометрически упорядоченной, плотноупакованной структуры из полимерных цепей.

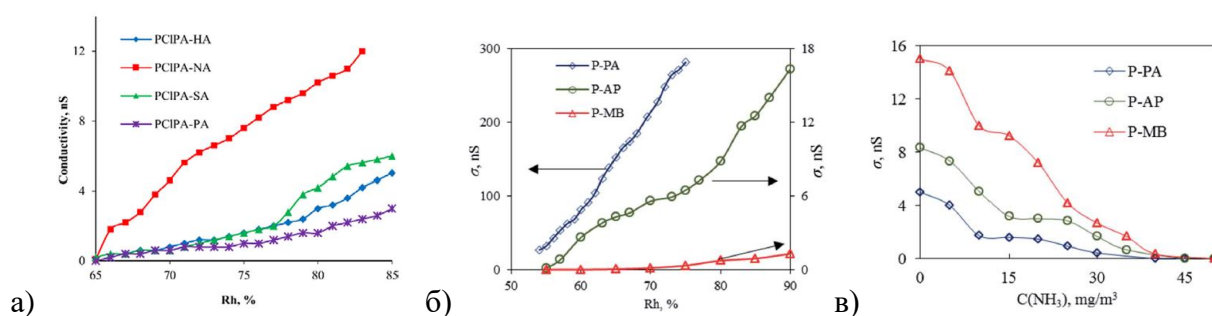


Рисунок 18. Зависимость проводимости пленок на основе производных полианилина (а) от относительной влажности; пленок P-PA, P-AP и P-MB (б) от влажности воздуха и (в) от концентрации паров аммиака.

С другой стороны, полимерные цепи внутри микроагрегированной полимерной пленки P-MB были гораздо менее упорядочены и менее плотно упакованы, что привело к большому количеству структурных дефектов, которые, по-видимому, улучшают чувствительность к парам аммиака (рис. 18в). Пленка P-MB имела наибольшую шероховатость.

При взаимодействии ПАНИ с аммиаком молекулы последнего поглощают протоны ПАНИ с образованием энергетически выгодного аммония ( $\text{NH}_4^+$ ). В результате происходит дедопирование ПАНИ, которое уменьшает проводимость.

Органические вещества, использованные в данной работе, хорошо растворимы, поэтому производство электронных компонентов совместимо с современной технологией печатной органической электроники. Все измерения проводились в атмосферном воздухе, что

является преимуществом исследованных тонкопленочных структур, поскольку большинство экспериментальных устройств на основе других органических соединений могут работать только в камере с инертным газом или сухим азотом.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

Проведены исследования электрофизических свойств тонких пленок новых материалов, выявлено, что технология получения тонких пленок влияет на эти свойства. Измерены подвижности носителей заряда в тонких пленках данных веществ. Созданы тонкопленочные структуры для фоторезисторов, полевых транзисторов, фототранзисторов, электронных сенсоров на основе новых производных фуллерена и полианилина. На основе проведенных измерений получены следующие выводы:

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-метилендол)а 1500, 750  $\text{нА} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , 4000, 2000  $\text{нА} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , 1000, 500  $\text{нА} \cdot \text{Вт}^{-1}$ , 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. 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 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  $\text{мг/м}^3$ .

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*В изданиях, рекомендованных ВАК*

1. Ахметов, А.Р. Синтез гибридных молекул на основе напряженных полициклических углеводородов и фуллерена с<sub>60</sub>: применение тонких пленок на их основе в органической электронике / Ахметов А.Р., Аминов Р.И., Муллагалиев И.Н., Салихов Р.Б. // Журнал общей химии. – 2023. – Т. 93. – № 9. – С. 1315-1325.

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

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

4. 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 / Salikhov R. B., Mullagaliev I. N., Badretdinov B. R., Ostaltsova A. D., Sadykov T. T, Mustafin A. G. // Letters on Materials. – 2022. – Vol. 12. – no. 4. – P. 309-315.

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

*В изданиях, входящих в международную базу цитирования Web of Science и Scopus*

6. Sadretdinova, Z. R. 1, 2, 3-Triazolylfullerene-based n-type semiconductor materials for organic field-effect transistors / Sadretdinova Z. R., Akhmetov A. R., Salikhov R. B., Mullagaliev I. N., Salikhov T. R. //Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – no. 3. – P. 320-322.

7. Akhmetov, A. R. Covalent Binding of Fullerene C<sub>60</sub> to Strained Polycyclic Hydrocarbons: Promising Organic Field-effect Transistors Based on them / Akhmetov A. R., Aminov R. I., Sadretdinov Z. R., Salikhov R. B., Mullagaliev I. N., Salikhov T. R. //Current Organic Chemistry. – 2023. – Vol. 27. – no. 14. – P. 1277-1287.

8. Khuzin, A. A. Hybrid molecules based on fullerene C<sub>60</sub> and dithienylethenes. Synthesis and photochromic properties. Optically controlled organic field-effect transistors / Khuzin A. A., Tuktarov A. R., Venidiktova O. V., Barachevsky V. A., Mullagaliev I. N., Salikhov T. R., Khalilov

L. M., Khuzina L. L., Dzhemilev U. M. //Photochemistry and Photobiology. – 2022. – Vol. 98. – no. 4. – P. 815-822.

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

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

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

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

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

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

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

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

17. Tuktarov, A. R. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spiropyran hybrid molecule / Tuktarov A. R., Salikhov R. B., Khuzin A. A., Popod'ko N. R.,

Safargalin I. N., Mullagaliev I. N., Dzhemilev U. M. // RSC advances. – 2019. – Vol. 9. – no. 13. – P. 7505-7508.

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

#### *Патенты и свидетельства*

19. Датчик концентрации паров аммиака на основе тонкой пленки полианилина. Салихов Р.Б., Мустафин А.Г., Муллағалиев И.Н., Остальцова А.Д., Салихов Т.Р. Патент на изобретение RU 2802867 С1, 05.09.2023. Заявка № 2023110952 от 27.04.2023.

20. Датчик относительной влажности воздуха на основе тонкой пленки полианилина. Салихов Р.Б., Мустафин А.Г., Муллағалиев И.Н., Остальцова А.Д., Салихов Т.Р. Патент на изобретение RU 2806626 С1, 02.11.2023. Заявка от 27.04.2023.