

На правах рукописи



Сафаргалин Идрис Нарисович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Уфа – 2023

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

Научный

руководитель:

доктор физико-математических наук, доцент, **Салихов Ренат Баязитович**

**Официальные
оппоненты:**

Тамеев Алексей Раисович, доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах

Тухбатуллин Адис Анисович, кандидат физико-математических наук, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук старший научный сотрудник лаборатории химии высоких энергий и катализа

Ведущая

организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа

Защита диссертации состоится «28» сентября 2023 года в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.479.04 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, д. 12, email: ismagilovaas@yandex.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.ф.-м. н., доцент



Исмагилова Альбина Сабирьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Благодаря органической электронике в ближайшем будущем может появиться широкий ряд устройств (дисплеи, микросхемы, датчики и т.д.), которые будут сверхтонкими, легкими, гибкими и прозрачными, что позволит открыть новые направления их применения, недоступные традиционной кремниевой электронике. С помощью методов, присущих органической электронике, можно производить электронные приборы и устройства с более низкими затратами. В качестве незаменимого дополнения к традиционным кремниевым транзисторам в области создания органических тонкопленочных полевых транзисторов за последние несколько лет добились большого прогресса в улучшении их характеристик. Гибкие органические транзисторы имеют чрезвычайно многообещающие перспективы применения и незаменимы в области складных дисплеев и гнущихся смарт-карт.

В 1986 г. появилось сообщение о первом органическом полевом транзисторе (ОПТ), в котором использовался политиофен в качестве полупроводника и впоследствии был достигнут большой прогресс в этой области за последние два десятилетия. В ОПТ р-типа подвижность носителей заряда достигла уровня, характерного для аморфного кремния, что позволило заменить его использование при производстве дисплеев. Все больше и больше новых материалов n-типа с хорошей стабильностью на воздухе и относительно высокой подвижностью носителей появилось в последнее время. В результате органические устройства стали работать при более низких напряжениях, при этом требуется дальнейшее увеличение подвижности для их крупномасштабного применения на практике. Технология изготовления транзисторов на основе органических соединений в растворе, с использованием таких методов, как центрифугирование, окунание и струйная печать, преодолела недостатки производства ОПТ с применением традиционного процесса фотолитографии. По сравнению с технологиями вакуумного напыления, эти методы изготовления компонент органической электроники являются более дешевыми и эффективными, а также совместимыми с гибкими устройствами.

Полианилины (ПАНИ), фуллерены и их производные являются перспективными материалами для создания органических и наноэлектронных электронных устройств и компонентов. Для этого необходимо разработать доступные в настоящее время методы нанесения полимерных слоев контролируемой толщины и заданной морфологии, чтобы обеспечить функциональность этих электронных устройств. Обычный полианилин, как и многие другие электропроводящие полимеры, практически нерастворим, к нему неприменимы широко распространенные технологии. Поэтому задача нанесения тонких пленок ПАНИ становится достаточно сложной и требуется разработка новых растворимых производных полианилина.

Фуллерен C₆₀ - один из наиболее эффективных органических полупроводников n-типа. Известно, что кислород и влага быстро сорбируются в решетке C₆₀, создавая состояния глубоких ловушек, которые захватывают электроны, что приводит к резкому снижению проводимости. Кислород, по существу, имеет эффект р-легирования в C₆₀, что наблюдается по сдвигу порогового напряжения n-канала в транзисторах в сторону более высоких положительных напряжений.

В данном исследовании проведены измерения электропроводности тонких пленок ПАНИ, фуллеренов и их производных, полученных как вакуумным способом, так и методом центрифугирования. Большой акцент уделяется изучению электрофизических свойств новых растворимых форм полианилинов и фуллеренов. Для использования в электронных устройствах тонкие пленки фуллеренов, ПАНИ и их производных должны обладать хорошими транспортными свойствами. Изучение механизмов переноса носителей заряда в органических пленках и разработка технологий нанесения полимерных слоев с более высокой проводимостью - необходимые условия для развития органической электроники.

Цель работы

Изучение физико-химических и электронных свойств многослойных пленочных структур на основе новых производных полианилина и фуллерена.

Для реализации указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Отработка методики получения тонкопленочных структур с применением новых производных форм на основе полианилинов и фуллеренов с целью улучшения электропроводящих свойств.

2. Установление особенностей механизма переноса заряда через границу раздела металл - полимер путем исследования температурной зависимости проводимости пленочных структур.

3. Определение подвижности носителей заряда в транспортном канале фототранзисторов на основе спиропирана и фуллерена C₆₀, а также полевого транзистора на основе производного полианилина: поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина.

4. Изучение влияния морфологии поверхности полимерных пленок на сенсорные свойства пленочных структур.

Научная новизна

В работе впервые получены тонкопленочные структуры с применением новых производных форм полианилинов и фуллеренов, исследованы их электрофизические свойства и выявлены особенности механизмов переноса заряда через границу металл – полимер в этих структурах.

Созданы органические фототранзисторы на основе пленочных структур, состоящих из спиропирана и фуллерена C₆₀ и определены подвижности носителей заряда в транспортном канале этих транзисторов.

Впервые на основе новой производной ПАНИ поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина созданы экспериментальные образцы датчиков относительной влажности воздуха в виде тонкопленочных резистивных и транзисторных структур.

Практическая ценность

Результаты, полученные в исследовании, могут быть применены для создания органических фототранзисторов и датчиков влажности воздуха. Кроме того, методы, способы и результаты исследований могут быть использованы при чтении лекций и практических занятиях по спецкурсу органической электроники.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Изучение зависимости проводимости пленок полианилина, фуллерена C₆₀ и их производных от температуры показывает, что основным механизмом переноса заряда через контакт металл - полимер является термоэлектронная эмиссия Шоттки.

2. Тонкие пленки поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина проявляют сенсорные свойства к парам воды и могут быть использованы для создания датчиков относительной влажности воздуха.

3. Тонкопленочные структуры на основе спиропирана и фуллерена C₆₀ обнаруживают фоточувствительность, что позволило изготовить на их основе фототранзисторы, причем транзисторы с транспортным слоем на основе гибридных молекул фуллерена и спиропирана, обладают более стабильными и достаточно высокими значениями подвижности носителей заряда.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обеспечена обобщением и анализом результатов отечественных и зарубежных разработок и исследований, с использованием сертифицированной измерительной аппаратуры, эталонированных средств измерения, достаточным объемом экспериментальных исследований, сопоставлением их с теоретическими данными, объемом накопленных сведений и повторяемостью результатов.

Апробация работы

Результаты, изложенные в диссертационной работе, были представлены и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, таких как XIII Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная 50-летию образования математического и физического факультетов БашГУ. (Уфа, 2021), XII Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная 100-летию профессора БашГУ Фарзтдинова Миркашира Минигалиевича. (Уфа, 2021), VI Межрегиональная школа-

конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященная 150-летию со дня рождения В.И. Ленина (Уфа, 2020), V Межрегиональная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, посвященная 100-летию Республики Башкортостан. (Уфа, 2019) II научно-практическая молодежная конференция с международным участием (Нижний Новгород, 2018).

Публикации

По результатам диссертации опубликовано 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и включенных в базу данных Web of Science и Scopus, а также 9 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях.

Личный вклад автора

Все результаты, изложенные в диссертационной работе, получены лично автором, либо при его непосредственном участии, он так же участвовал во всех этапах научно-исследовательского процесса: в разработке фототранзисторов, датчиков, в получении результатов и в их апробации на научных конференциях.

Объем и структура диссертационной работы

Объем диссертации составляет 110 страниц и включает 47 рисунков. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель и задачи работы, определена научная новизна и практическая значимость исследования.

В **литературном обзоре** (глава 1) обобщены имеющиеся данные по физико-химическим свойствам существующих ПАНИ, фуллеренов и их производных, рассмотрены особенности морфологии поверхности тонких пленок на их основе и проанализированы примеры их использования в электронике.

Вторая глава (**отработка технологии получения пленок**) содержит описание методик получения тонких пленок на основе ПАНИ и С60, полевых транзисторов, фототранзисторов, а также датчиков влажности.

В третьей главе (**исследовательская часть**) представлены результаты исследований электрофизических свойств пленок на основе производных ПАНИ и С60.

В четвертой главе (**экспериментальная часть**) рассмотрены результаты измерений характеристик полученных экспериментальных образцов фототранзисторов, транзисторов и сенсоров.

1. Получение и исследование тонких пленок из полианилинов и фуллеренов

Нанесение электродов на полимерную пленку

Главными объектами исследований в работе стали полимеры класса полианилинов, фуллеренов и их производные.

При нанесении на исследуемый образец электродов использовался метод вакуумного термического напыления. В этих целях был использован специальный аппарат – вакуумный универсальный пост ВУП – 5.

Обозначенная установка включает в себя рабочую камеру, по форме напоминающую цилиндрический металлический колпак. На поверхности колпака имеются стеклянные окошки, что позволяет вести наблюдение за происходящими в камере процессами.

Вакуумная установка используется следующим образом: в рабочую камеру на специальный держатель помещается образец. В результате нагревания напыляемые вещества распределяются на электродах. Затем из рабочей камеры откачивается воздух специальными насосами: форвакуумным и диффузионным. Предельный показатель остаточного давления в рабочей камере не должен превышать 10^{-3} Па. Пленки алюминия наносятся на поверхность подложки в результате нагрева порции металла. Соответствующая толщина пленки напыления зависит от времени напыления.

Изготовление многослойных пленочных структур

Метод центрифугирования. При конструировании отдельных пленочных образцов был

использован метод центрифугирования. В этих целях была использована центрифуга СМ-6М, скорость которой может достигать 3500 об/мин.

Для создания пленок были использованы растворы полимеров с различной концентрацией, что позволило добиться необходимой толщины пленки. В качестве подлежащих использованию растворов рассматривался толуол, а также хлороформ.

Полученная полимерная пленка была высушена, а затем в сушильном шкафу подвергалась обжигу в течение 30 минут. Температура отжига достигала 100°C.

Метод вакуумного напыления из ячейки Кнудсена. Метод вакуумного осаждения из эффузионной ячейки Кнудсена использовался в целях создания тонкой пленки из полианилинов и фуллерен содержащих мономеров. При создании данной пленки использовалась специальная камера, рабочая температура которой варьировалась в диапазоне от 500 до 650 К.

Для регулирования рабочей температуры камеры использовался рабочий ток нагревателя. Под воздействием высокой температуры на поверхности фуллерен содержащие мономеры были полимеризованы. Осажденная пленка была равномерно распределена по поверхности, а ее проводимость составила 0,1 мСм/см. а электропроводность пленок ПАНИ имела значение порядка 1,0 мСм/см и выше.

Методика получения фототранзистора

На рис. 1а изображена структура фототранзистора. В качестве подложки было использовано стекло с омическим контактом ИТО в качестве затвора. Методом термического распыления в вакууме из ячейки Кнудсена сверху на образец была нанесена непроводящая пленка полианилина в лейкоэмеральдиновой форме. Аналогичный метод использовался и при нанесении слоя фотохромного органического соединения спиропирана, а также пленки фуллерена.

При изготовлении алюминиевых электродов использовалась установка ВУП-5 (вакуумный универсальный пост), ширина которого между электродами составила 50 мкм. В этом случае был использован метод термического напыления. Вольтамперные характеристики фототранзистора измерялись при его освещении УФ-излучателем по схеме, приведенной на рисунке 1б.

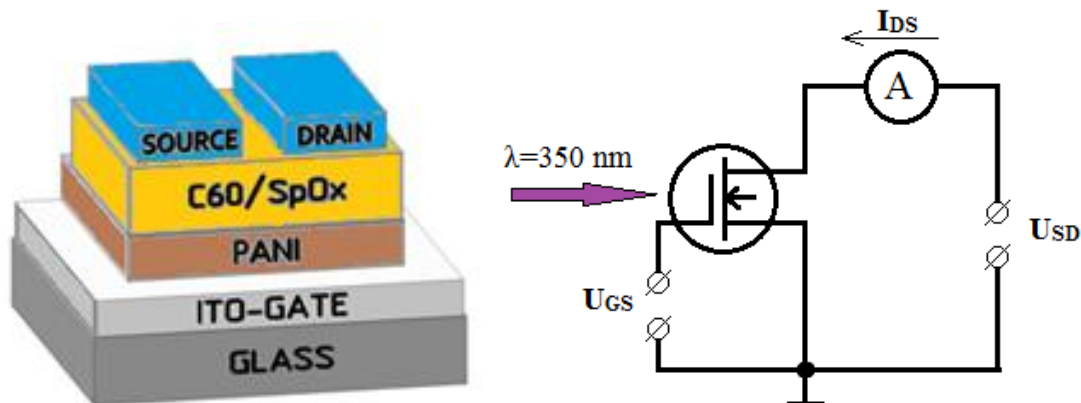


Рис.1 а) Структура фототранзистора б) схема для измерения вольтамперных характеристик

Методика получения сенсоров

Для получения сенсоров резистивного типа, использовалось стекло с нанесенными алюминиевыми электродами. Благодаря используемому методу удалось получить разные по своей чувствительности группы датчиков (рис. 2). Так, для одних образцов была установлена ширина зазора между электродами в размере 200 мкм. Пленка полианилина наносилась методом центрифугирования. После формирования слой пленки был отожжен в течение 20-25 мин при температуре до 150°C.

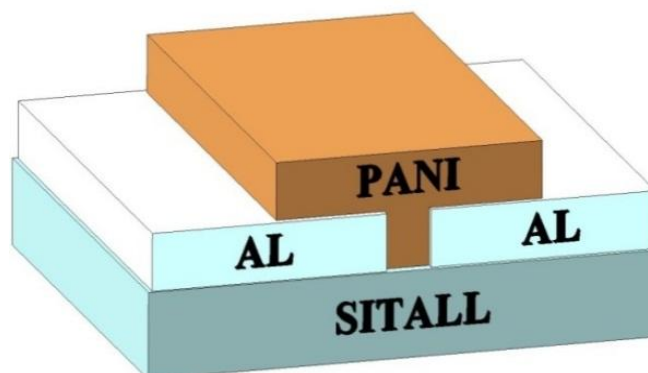


Рис. 2. Структурная схема резистивного датчика

Подложкой в транзисторном датчике служила стеклянная пластина с контактным слоем ИТО. На поверхность ИТО методом центрифугирования наносился слой полиимидной пленки, которая использовалась в качестве подзатворного диэлектрика. Сверху были нанесены алюминиевые электроды методом термического напыления в вакуумной камере.

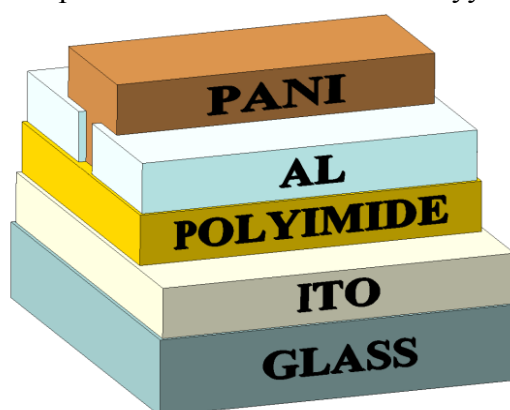


Рис. 3. Структурная схема транзистора

В области зазора одних образцов между электродами в 100 мкм наносились пленки ПАНИ и его производных методом центрифугирования из раствора. В других образцах пленки наносились методом вакуумного термического распыления из ячейки Кнудсена.

Описание стенда для исследований сенсоров влажности воздуха

Стенд предназначен для измерения лабораторных образцов сенсоров зависимости тока от влажности при комнатной температуре.

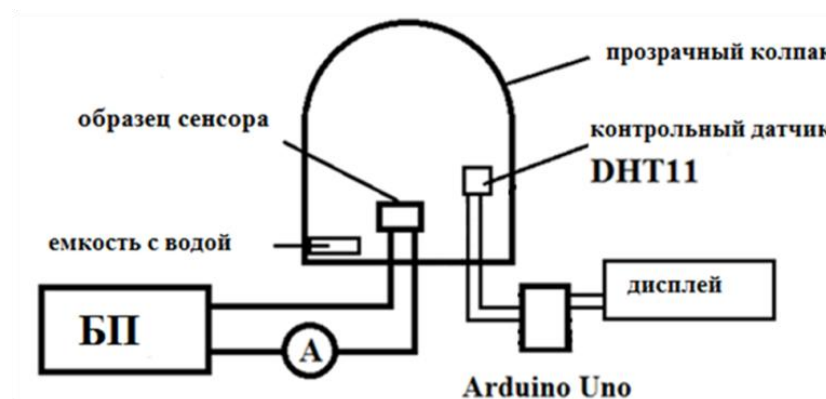


Рис. 4. Схема установки для исследования сенсорных свойств пленок

Образцы датчика влажности помещались под прозрачный колпак, который изолирует сенсор от внешней среды. Внутри колпака находится: контрольный датчик влажности DHT-11,

емкость с водой из которого испаряется вода и сами испытуемые образцы сенсоров. Образцы подключались к блоку питания и к амперметру, прикладываемое рабочее напряжение составляло 5В. Контрольный датчик DHT-11 подключался к программируемому контроллеру Arduino Uno. Далее измеряемые датчиком значения обрабатывались через USB и отправлялись в ноутбук. При определенных значениях влажности, снимались значения выходного сигнала. Измерения проводились при комнатной температуре 25°C, в экспериментах для измерений использовались блоки питания MASTECH, DC POWER SUPPLY HY3005D-2, мультиметр DMM4020 в качестве амперметра, программируемый контроллер Arduino Uno, ноутбук, датчик DHT-11.

Исследование электрофизических свойств пленок производного полианилина

При изучении характера зависимости проводимости от температуры в полимере может быть выявлено, является ли транспорт заряда активационным процессом или в полимере имеются свободные носители заряда.

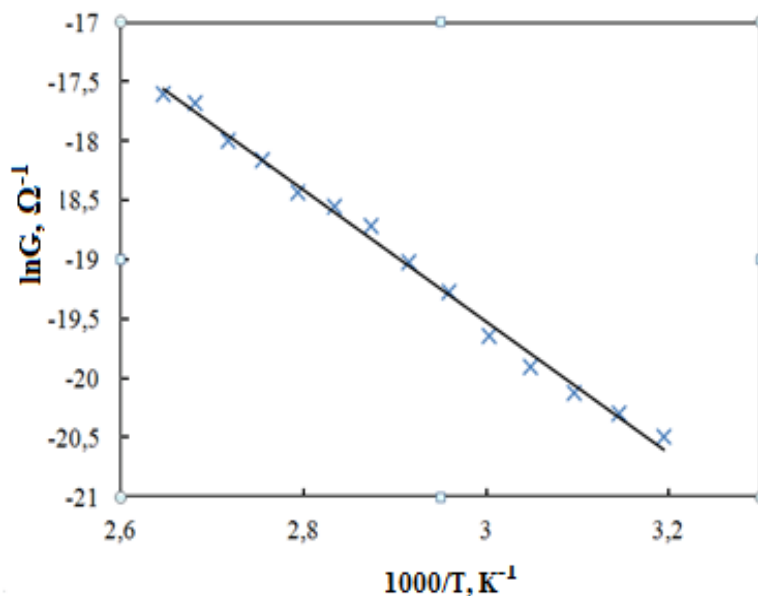


Рис. 5. Зависимость проводимости и логарифма величины $1/T^2$ от обратной температуры для пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина

Температурные измерения проводимости плёнок G в интервале 300 – 450 К показали, что зависимость G от обратной температуры 1/T имеет экспоненциальный характер:

$$G = G_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{2kT} \right) \quad (1)$$

Полученные результаты были построены в виде графиков на координатной плоскости $\ln G - 1000/T$ (рис. 5). Величину ΔE в данной формуле можно интерпретировать как интервал энергии между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО). Расчет зависимости показывает, что этот интервал составляет величину 0,96 эВ.

Чтобы понять, каким образом осуществляется транспорт заряда через границу металл – полимер, были перестроены температурные корреляции с проводимостью в координатах Шоттки (рис. 6) в соответствии с формулой:

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

где J – плотность тока, A^* – постоянная Ричардсона, e– заряд электрона, φ_B – высота

барьера, F – напряженность электрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость образца, ε_0 – электрическая постоянная, k – постоянная Больцмана, T – температура.

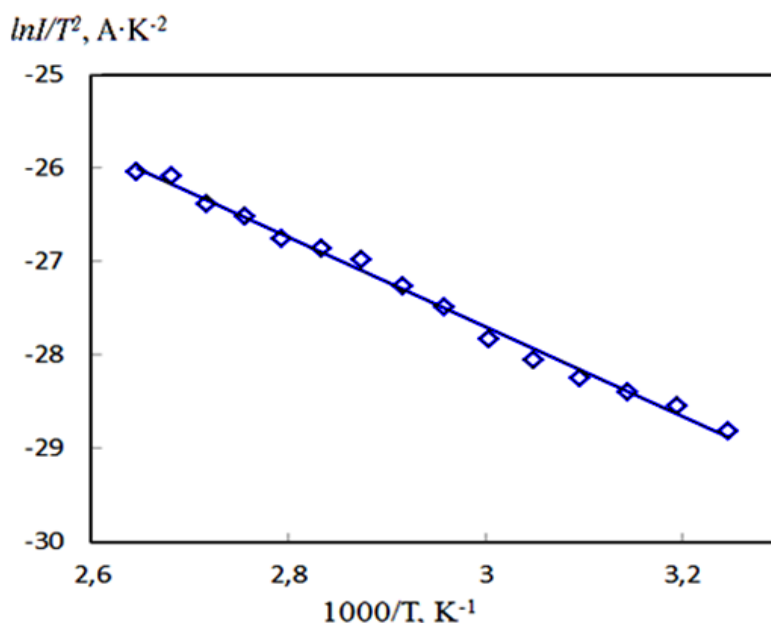


Рис. 6. Зависимость логарифма величины I/T^2 от обратной температуры для пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина

Аналогичный вывод может быть сделан при построении графика I/T^2 от обратной температуры. Согласно формуле (2), тангенс угла наклона прямых участков пропорционален высоте барьера Шоттки ϕ_B .

Установленная зависимость указывает на то, что основным механизмом транспорта заряда через границу металлической подложки и полимерной пленки, по-видимому, является термоэлектронная эмиссия Шоттки. Следует учитывать, что применение рассматриваемого механизма возможно при условии соблюдения рабочей температуры – от 300 до 450 К.

На основе обозначенного механизма обосновывается возможность надбарьерного переноса заряда. Однако высота самого барьера зависит от работы выхода металла и электронного сродства полимера. Так для пленочных образцов высота барьера составляет 0,41 эВ.

В свою очередь, модель Шоттки позволяет получить показатель электронного сродства полимера 3,75 эВ. Указанный показатель получен в результате вычитания высоты барьера Шоттки из работы выхода металла. На основе формулы (2) можно установить величину тока, который проходит через исходный образец. С помощью указанной формулы была установлена величина тока, равная 3-4 мкА. Данная величина, полученная экспериментальным способом, равна 0,8 мкА, что по порядку величины соответствует рассчитанному значению. Это косвенно свидетельствует о справедливости надбарьерного переноса зарядов согласно модели Шоттки.

Электрофизические свойства пленок аминометано- и тетрагидропиридино-С60-фуллеренов

Измерена зависимость проводимости пленок аминометано- и тетрагидропиридино-С60-фуллеренов от температуры. Используя координаты $\ln G - 1000/T$, установлено, что рассматриваемые кривые с учетом определенной погрешности могут быть уложены на прямую (рис. 7).

При определении значения энергии ΔE могут быть использованы графики, на которых изображен тангенс угла наклона линейных участков в координатах: $\ln G - 1000/T$. Рассматриваемую величину можно представить, как расстояние между уровнями ВЗМО и НСМО, а также в качестве ширины запрещенной зоны в полупроводниковых полимерных пленках фуллеренов.

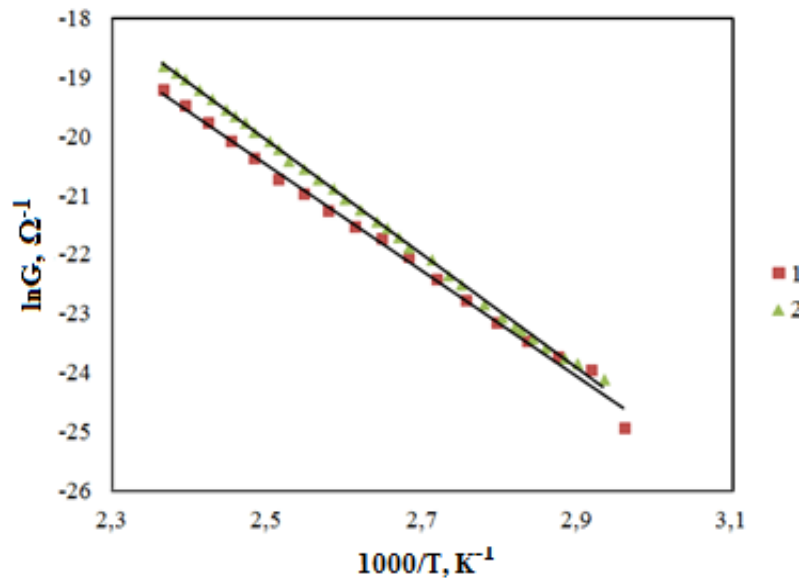


Рис. 7. Зависимость проводимости от обратной температуры для пленок: 1- аминметано-фуллерена, 2 -тетрагидропиридино-фуллерена

Для пленок аминметано-фуллерен получено значение $\Delta E = 1,56$ эВ, а для пленки 2 - тетрагидропиридино-фуллерен $\Delta E = 1,47$ эВ. Данные значения коррелируют с величинами, полученными другими исследователями.

Особенности транспортного заряда на границе металл-полимер в случае фуллереновых пленок были установлены в соответствии с формулой Ричардсона-Шоттки.

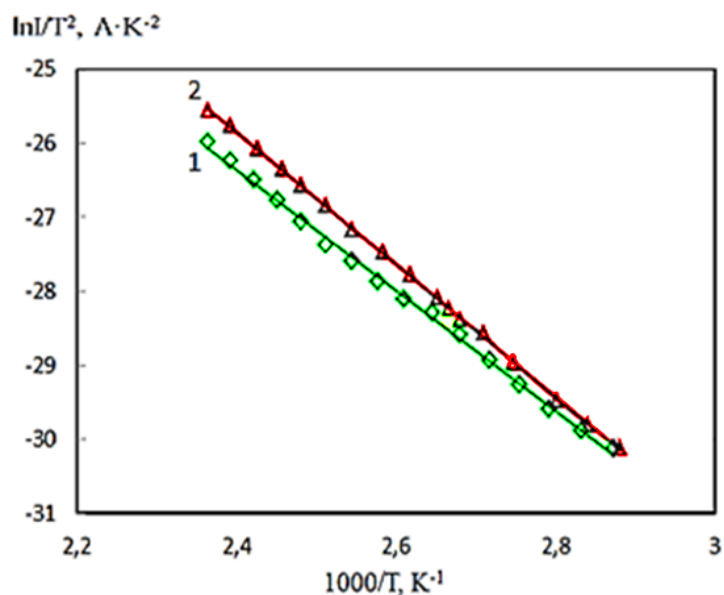


Рис. 8. Зависимость величины I/T^2 от обратной температуры для пленок: 1- аминметано-фуллерена, 2 - тетрагидропиридино-фуллерена

Полученные данные были отражены в координатах: $\ln(I/T^2) - 1000/T$ (рис. 8). Из обозначенного рисунка видно, что заданные точки аппроксимируются прямыми в используемых координатах. На основе полученных графиков были определены величины барьеров: 0,71 эВ, 0,67 эВ для аминметано- и тетрагидропиридино-С60-фуллеренов. Скорее всего, термическая активация при высоких температурах позволяет добиться надбарьерного переноса, связанного с эмиссией Шоттки.

2. Применение многослойных тонкопленочных материалов

Фототранзисторы на основе C60 и спиропирана

Одной из сфер применения многослойных тонкопленочных материалов является разработка и создание новых органических полевых транзисторов. Широко исследуется использование фуллерена в оптических устройствах. Были разработаны оптические элементы памяти на основе органических фототранзисторов. Ниже описано создание фототранзисторов на основе тонких пленок фуллерена C60 и фотохромного материала – спиропирана.

Были получены и исследованы три вида структур. Сначала было использовано раздельное напыление фуллерена и спиропирана. На следующем этапе производилось нанесение одной пленкой химически соединенных и механически смешанных фуллерена и спиропирана (рис. 9).

Первый вид многослойной структуры основан на применении фотохромов и полупроводников в разных слоях. Данный вид является весьма затратным с точки зрения технологии создания устройства. Кроме того, эффективность переключения снижается за счет фотодеградации фотохромной молекулы, а также наличия большего количества слоев, что приводит к уменьшению количества фотонов, достигающих фотохромной молекулы. Второй вид базируется на применении в качестве активного слоя бинарной смеси, полученной путем механического перемешивания фотохрома и органического полупроводника. Данный вид структуры, в отличие от первого, характеризуется более высокой технологичностью производства устройств за счет сокращения количества слоев, а также высокой скоростью и цикличностью процессов переключения. Альтернативой второго способа можно считать применение в качестве активного слоя гибридных молекул, полученных ковалентным связыванием фотохромов с органическим полупроводником. Третий вариант позволяет фотохимически настраивать динамические свойства наноматериалов, такие как проводимость или флуоресценция.

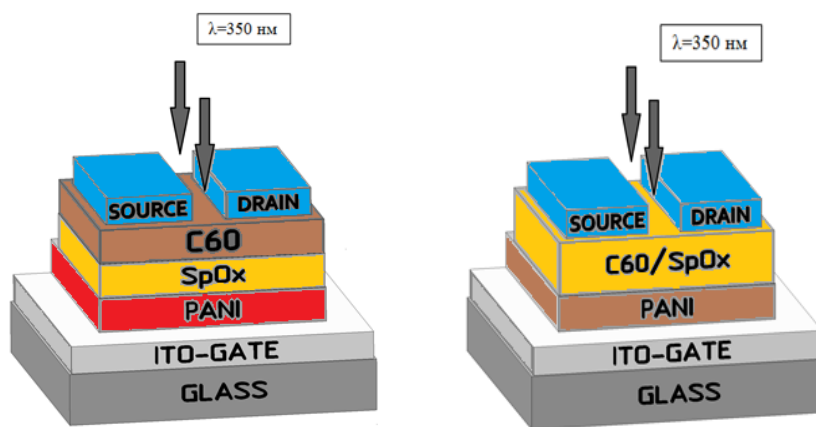


Рис. 9. Структура фототранзистора с раздельным напылением фуллерена и спиропирана и с одним активным слоем на основе смеси фуллерена C60 и спиропирана 1 или гибридных молекул (стрелки обозначают облучение УФ излучением с длиной волны 350 нм)

При этом органический полупроводник может одновременно содержать различные фотохромные соединения, что может привести к получению многофункциональных устройств. Одновременно стоит отметить, что такие гибридные молекулы характеризуются более высокой стабильностью к фотодеградации по сравнению с исходными фотохромными молекулами.

Сочетание различных фотохромных молекул с такими наноуглеродными полупроводниками, как фуллерены, нанотрубки и графен, является достаточно молодой и одной из наиболее перспективных областей современной органической электроники. Анализ литературы показал, что для создания светорегулируемых полевых транзисторов на основе фуллеренов и спиропиранов используются многослойные тонкопленочные структуры.

При этом, несмотря на все указанные выше недостатки данного подхода, в настоящее время удалось получить светорегулируемые органические полевые транзисторы, характеризующиеся широкими окнами памяти, низкими напряжениями работы, коэффициентами переключения, превышающими 10^4 , а также высокой скоростью переключения, что делает их весьма перспективными в качестве элементов оптических запоминающих устройств.

Известно, что облучение ультрафиолетовым светом растворов спиропиранов приводит к обратимой изомеризации последних в мероцианины (электропроводящая форма). В отсутствие света нестабильный цвиттер-ион в течение нескольких секунд переходит в стабильную – спиропирановую (рис. 10).

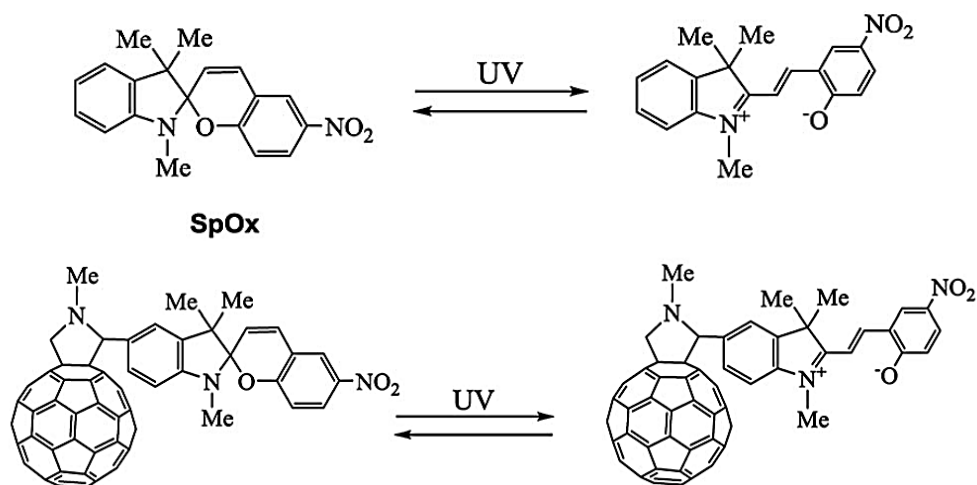


Рис. 10. Обратимое превращение спиропирана SpO_x и гибридной молекулы в мероцианин под действием ультрафиолетового облучения

Аналогичные превращения спиропирана SpO_x наблюдаются в растворе и в пленке (Рис.10). Образование цвиттер-ионной формы фотохромного соединения SpO_x подтверждается появлением новой полосы поглощения в области 580–620 нм в растворе хлороформа и 560 нм в аморфной пленке.

Сравнение ОПТ с отдельными слоями и одним активным слоем на основе смеси и гибридных молекул фуллерена C60 и спиропирана

Под действием ультрафиолетового облучения (350 нм) в области зазора транзисторов ток сток-исток увеличивается на три порядка для многослойного устройства, а для фототранзистора на основе пленки, полученной из смеси фуллерена C60 и спиропирана, в 10 раз больше, чем в первом случае. Увеличение токов в созданных ОПТ наблюдается при положительном напряжении на затворе, что соответствует электронному типу проводимости транспортного канала ОПТ. Зависимости имеют нелинейный характер.

Исследование вольтамперных характеристик изготовленных транзисторов показало, что в отсутствие облучения токи в фототранзисторах не превышают 1 нА или имеют такой же порядок величины. При облучении УФ светом (350 нм) в области зазора транзистора ток сток-исток увеличивается на 3-4 порядка. На рис. 11-12 показаны передаточные и выходные характеристики ОПТ. Во всех случаях токи для структур с одним слоем на основе гибридной молекулы превышают значения тока для структур с отдельными слоями на несколько десятых микроампер (мкА). Увеличение токов в созданных ОПТ наблюдается при положительном напряжении затвора, что соответствует типу электронной проводимости транспортного канала ОПТ. Зависимости носят нелинейный характер. Выходные характеристики показывают отсутствие областей насыщения. Для их достижения, скорее всего, потребуются более высокие напряжения (V_{DS}).

Возможным объяснением выраженного увеличения тока через транзистор является

эффект цвиттер-иона, который приводит к резкому увеличению дипольного момента молекулы спиропирана при УФ-облучении. Подача напряжения на затвор транзистора вызывает преимущественную ориентацию поляризованных молекул, что, в свою очередь, резко увеличивает эффект поля в транзисторе.

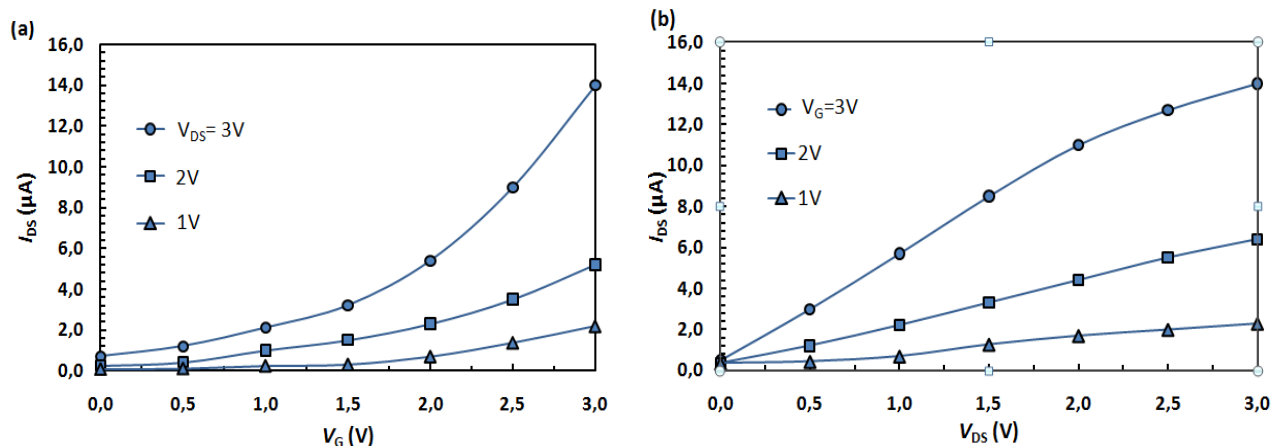


Рис. 11. Выходные (а) и передаточные (б) характеристики для ОПТ на основе смеси фуллерена С60 и спиропирана

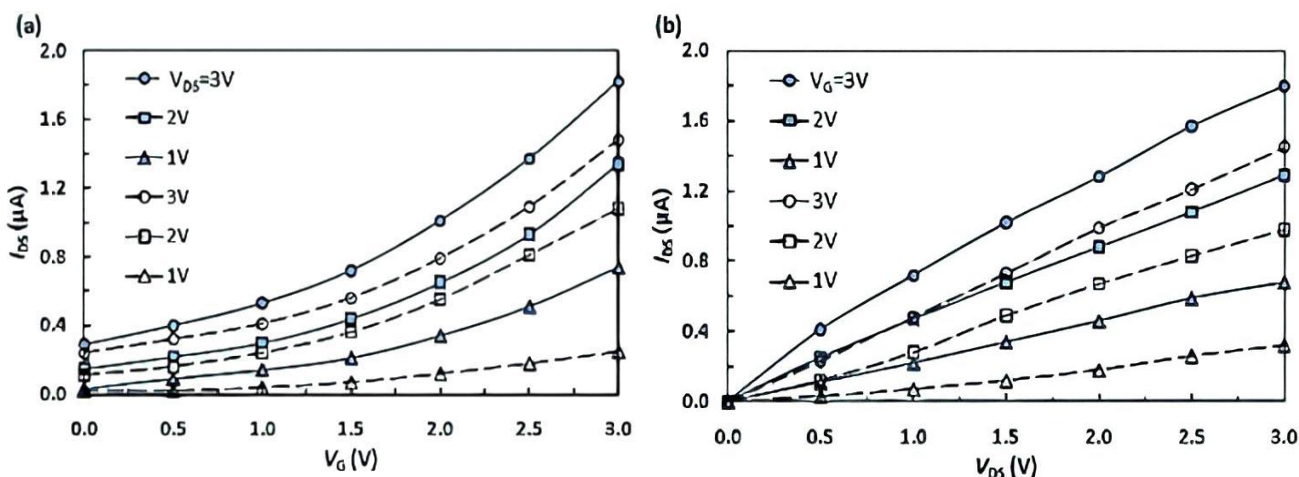


Рис. 12. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики ОПТ на основе гибридного слоя (сплошные линии) и отдельно нанесенных слоев (пунктирные линии)

Подвижности носителей заряда активного слоя μ ОПТ оценивалась с помощью формулы (3) на линейном участке вольтамперной характеристики:

$$I_{DS} = (W/L)\mu C(V_G - V_{th})V_{DS}, \quad (3)$$

где W - ширина канала, L - длина канала, C - емкость на квадрат площади подзатворного диэлектрика ПАНИ (для толщины 500 нм $C = 0,7$ нФ/см²), V_G - напряжение на затворе, V_{DS} - напряжение между стоком и истоком, V_{th} - пороговое напряжение.

На рис.12 видно, что ток в ОПТ на основе гибридного соединения выше, чем в отдельно нанесенных пленках, это связано с тем, что в последнем случае меньшее количество фотонов достигает фотохромного слоя из-за поглощения в органической полупроводниковой пленке.

Для оценки реакции полученных транзисторов на внешнее воздействие использовались такие показатели как: фоточувствительность (P) и чувствительность (R). Фоточувствительность

R определяется как отношение фотогенерируемого тока к темновому и определяется как:

$$P = I_{ph}/I_{dark} = (I_{illum} - I_{dark})/I_{dark}, \quad (4)$$

где I_{ph} - фототок, I_{illum} - ток канала при освещении, а I_{dark} - ток стока в темноте.

С другой стороны, величину R можно определить, как отношение генерируемого фототока к падающей оптической мощности (P_{opt}), следовательно, чувствительность R можно рассчитать по следующей формуле:

$$R = I_{ph}P_{opt} = (I_{illum} - I_{dark})/E_{opt} \cdot a, \quad (5)$$

где E_{opt} - плотность мощности падающего излучения, a - площадь области устройства, доступная падающему излучению.

Рассчитанные по вышеприведенным формулам параметры фототранзисторов приведены в таблице 1.

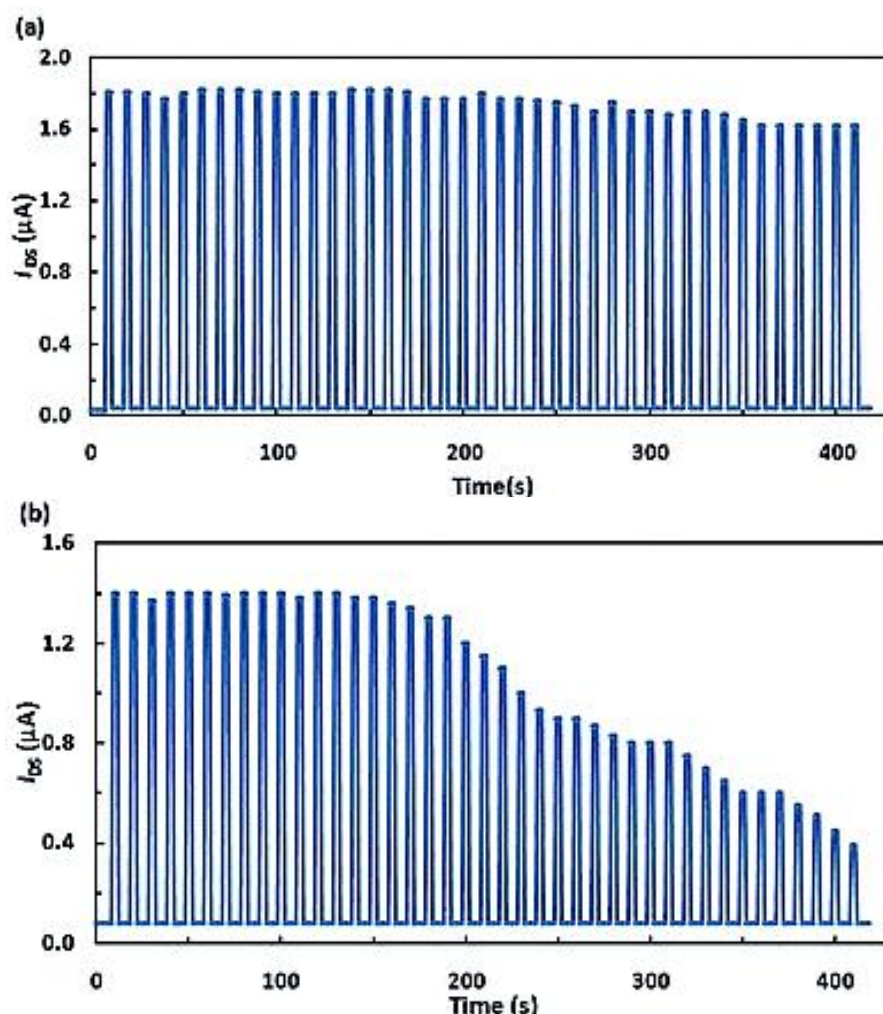


Рис. 13. Проверка циклической стабильности устройств переключением между двумя электрическими состояниями (включено-выключено) –
(а) гибридный слой, (б) отдельные слои

В транзисторах с многослойной структурой с толщиной слоев (полупроводниковых (С60) и фотохромных) по 200 нм каждый. При изготовлении устройства на основе гибридного соединения толщина совмещенных полупроводникового и фотохромного слоев составляла 300 нм. В то же время было обнаружено, что увеличение толщины фотохромного слоя в устройстве приводит к уменьшению выходного тока из-за уменьшения влияния поля затвора на

концентрацию носителей заряда в транспортном слое. Уменьшение толщины этого слоя приводит к ослаблению цвиттерийонного эффекта и, как следствие, ослаблению выходного тока.

Принимая во внимание потенциальные возможности использования этих транзисторов в качестве ячеек памяти, особое внимание при разработке этих устройств уделяется их стабильности и надежности. На рис. 13 показано, что изготовленные нами транзисторы могут многократно переключаться между включенным и выключенным состояниями с сохранением своих электрических характеристик.

Следует отметить, что структуры на основе гибридного слоя оказались устойчивыми к УФ-излучению. Пленки отдельно нанесенных С60 и спиропирана деградировали во время работы, разрушая контактные пленки Al. А пленки из механических смешанных слоев также через несколько циклов деградировали и ФТ переставал работать.

Таблица 1

Фототранзисторы	$\mu, \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	P	R, mkA Vt^{-1}
Структуры с активными слоями, нанесенными отдельно	1,8	1400	140
Структуры с активным слоем на основе смеси	19	14000	1400
Структуры с активным слоем на основе гибридной молекулы	2,3	1800	180

Описанные выше исследования транзисторов показывают, что транзисторы на основе гибридной молекулы превосходят по всем измеренным характеристикам; кроме того, их изготовление отличается наибольшей технологичностью.

Таким образом, ОПТ с активными слоями на основе гибридной молекулы фуллерена С60 и спиропирана обладает высокой подвижностью носителей в канале и относительно высокой чувствительностью и светочувствительностью. Основным преимуществом таких гибридных структур является их высокая стабильность, что было подтверждено во время высокоскоростных испытаний с многократным включением (ВКЛ и ВЫКЛ), отражающим производительность устройства.

Результаты исследований имеют практическое значение для создания ячеек памяти с оптической записью, оптронов и фотосенсоров. Преимущество этих устройств заключается в том, что технология их изготовления совместима с современными методами органической печатной электроники. Все измерения проводились в нормальных условиях - на воздухе, что является преимуществом исследованных транзисторных структур по сравнению с большинством экспериментальных структур на основе других соединений, работающих в инертном газе или сухом азоте.

Дальнейшие исследования транспорта, генерации и релаксации фотоиндуцированных носителей заряда в этих структурах необходимы для оптимизации их рабочих характеристик.

Полевые транзисторы на основе производных ПАНИ

Была создана тонкопленочная транзисторная структура на основе поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина, и исследованы основные параметры: выходные и передаточные характеристики.

На основе вольтамперных характеристик полевого транзистора, в которых в качестве транспортного слоя были использованы синтезированные полимеры, рассчитаны значения подвижностей носителей заряда.

Ниже, на рис.14, приведены выходные и передаточные характеристики полевых транзисторов. Увеличение токов в созданном полевом транзисторе наблюдается при отрицательном напряжении на затворе, что соответствует дырочному типу проводимости

транспортного канала транзистора.

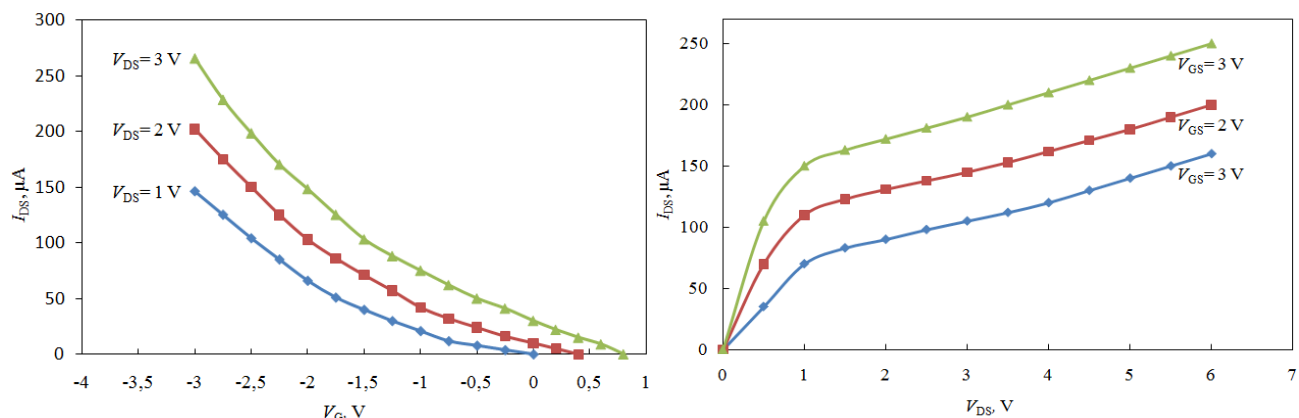


Рис.14. Выходные и передаточные характеристики для полевых транзисторов на основе пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина

Зависимости имеют нелинейный характер. На выходных характеристиках участки насыщения отсутствуют. Скорее всего, требуются более высокие напряжения V_{DS} для их достижения. Была проведена оценка подвижности носителей заряда из вольтамперной характеристики полевого транзистора, изобретенного на основе рассматриваемого полимера. Подвижности носителей заряда активного слоя полевого транзистора оценивались с помощью формулы (6):

$$\mu = I_{DS} \cdot L / (WC (U_G - U_{th}) U_{DS}), \quad (6)$$

где W – ширина канала, L – длина канала, C – емкость на квадрат площади подзатворного диэлектрика (для толщины 500 нм $C=0,7$ нФ/см²), U_G – напряжение на затворе, U_{DS} – напряжение между стоком и истоком, U_{th} – пороговое напряжение. Рассчитанное значение подвижности носителей: $2,0$ см²В⁻¹с⁻¹. Полученные значения сопоставимы с аналогичными данными, полученными в последнее время для пленок ПАНИ и их производных, используемых в органической электронике.

Сенсорные свойства тонких пленок.

В настоящей работе была определена чувствительность тонкой пленки поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина на пары воды, содержащиеся в воздушной среде. Полученные данные были использованы в качестве основы при создании резистивного и транзисторного датчиков относительной влажности воздуха.

Большая часть используемых в настоящее время химических сенсоров основана на использовании проводящих, а также полупроводниковых материалов. В последнее время внимание исследователей в этой области обращено к применению полимеров, что обуславливается их низкой стоимостью с такими свойствами, как экологичность, гибкость, легкий вес и др. При использовании полимеров в сенсорах в качестве чувствительного слоя, в последних происходящие изменения затрагивают не только молекулярный, но и макроскопический уровень. Большое влияние на сенсорную чувствительность оказывает морфология поверхности полимерной пленки. В рамках настоящего исследования была проведена проверка образцов на изменение их проводимости в зависимости от влажности воздуха.

Резистивные датчики

Результаты измерений удельной проводимости тонкой полимерной пленки от величины относительной влажности воздуха, представлены на рис. 14 а. Время восстановления чувствительности полимерного слоя для повторного измерения можно оценить, исходя из зависимости удельной проводимости пленки от времени при резком уменьшении влажности воздуха (рис.14 б). При сравнении пленок в резистивных датчиках установлено, что пленки из

сополимера ПАНИ и поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина (**2**) показали лучшие результаты по сравнению с пленками ПАНИ (**1**). Было проведено исследование морфологии поверхности полимерных пленок, использованных в сенсорах влажности воздуха, с помощью сканирующего электронного микроскопа. В программе Gwyddion были исследованы шероховатости поверхности пленок.

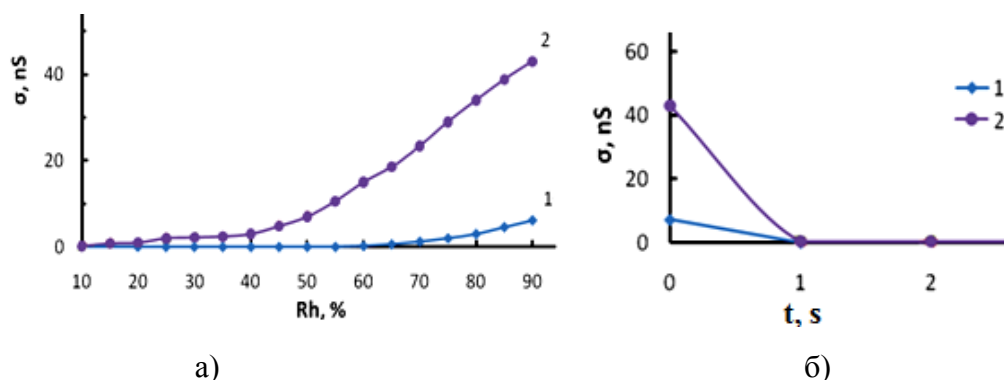


Рис. 15. Характеристики резистивных датчиков: а) зависимости удельной проводимости пленки от влажности воздуха; б) зависимости удельной проводимости пленки от времени при резком уменьшении влажности воздуха (пленка полимера **1** и пленка сополимера **2**)

Были измерены зависимости удельной проводимости, протекающего через пленки ПАНИ и его сополимера с 2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилином, от влажности), а также время релаксации (восстановление образцов) (рис. 15). Видно, что при максимальных значениях относительной влажности воздуха в 90% наибольшей проводимостью обладают пленки сополимера **2**. Более, чем в 7 раз меньшей проводимостью отличаются пленки **1**.

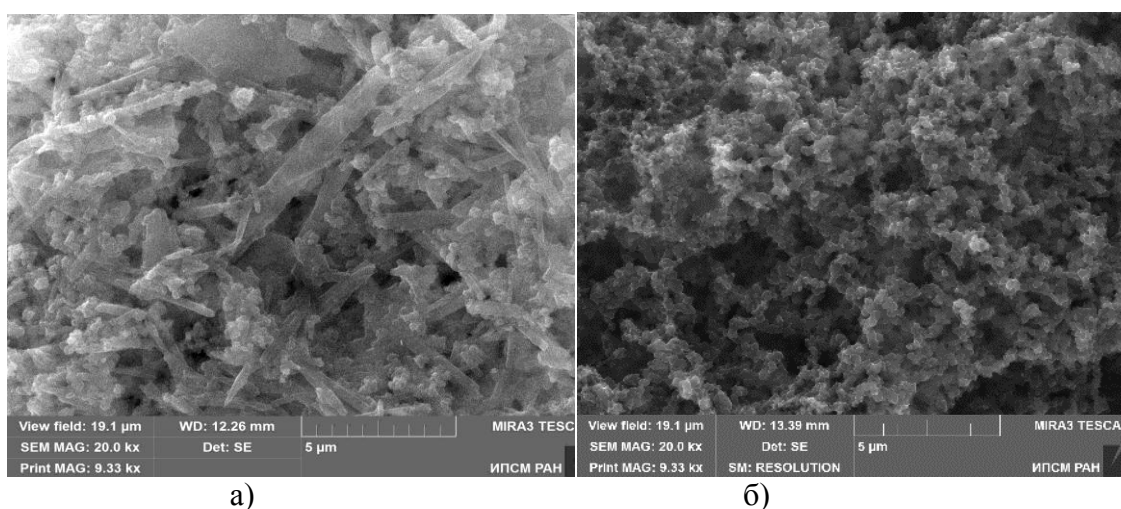


Рис.16. Снимки поверхности тонких пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: а) ПАНИ, б) сополимера ПАНИ и поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина

Таблица 2

Полимеры	Молярное соотношение мономеров	Sq, nm
1	Полианилин	109,3
2	Полианилин : 2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин = 1:3	187,4

Нами была изучена поверхность с помощью сканирующего электронного микроскопа. В программе Gwyddion были исследованы шероховатости поверхности пленок, значения которых приведены в таблице 2. Как видно на рис. 16 образец **1** обладает волокнистой наноструктурой, а образцу **2** характерна сферическая (глобулярная) надмолекулярная структура.

Транзисторные датчики

В качестве предмета исследования выступили выходные и передаточные вольтамперные характеристики полевого транзистора на основе ПАНИ в условиях 50% и 65% влажности (рис.17.). Полученные данные позволили установить соотношение между величиной тока и влажностью воздуха. Необходимо учитывать, что такая зависимость не имеет линейного характера.

Исследования электрических характеристик проводились в условиях комнатной температуры. Полученные зависимости характерны для нормально открытого полевого транзистора. Другими словами, канал проводимости создается в момент изготовления самого образца.

Транзисторные структуры, полученные в результате проводимых исследований, могут быть использованы в качестве датчиков, позволяющих регулировать чувствительность к относительной влажности воздуха. При этом выходные характеристики варьируются в зависимости от влажности воздуха (для транзисторного сенсора). В свою очередь, изменение напряжения с помощью затвора может приводить к изменению чувствительности самого датчика.

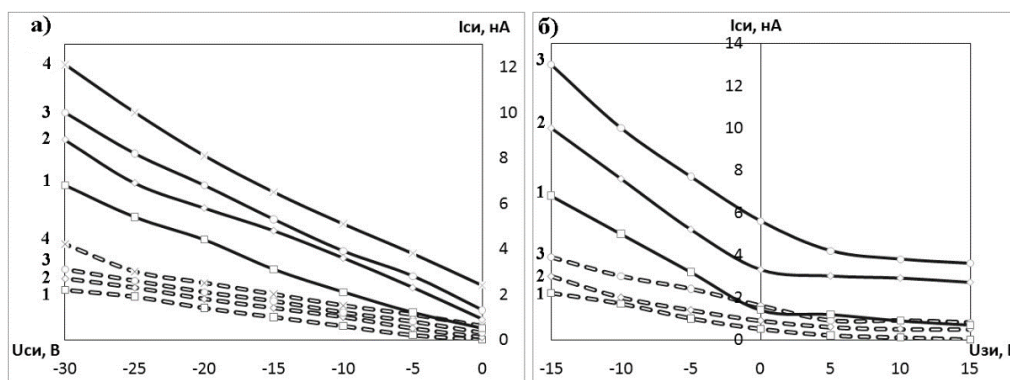


Рис. 17. а) Выходные характеристики: 1 – $U_{зи}=0$ В, 2 – $U_{зи} = -5$ В, 3 – $U_{зи} = -10$ В, 4 – $U_{зи} = -15$ В. б) Передаточные характеристики: 1 – $U_{си}=5$ В, 2 – $U_{си} = 10$ В, 3 – $U_{си} = 15$ В (влажность 50% - пунктирная линия, влажность 65% - сплошная линия)

Основные выводы

1. Отработана методика создания тонких пленок новых производных форм С60: аминотано-фуллерена и тетрагидропиридино-фуллерена, а так же модифицированного ПАНИ: поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил)анилина с целью улучшения электропроводящих свойств.

2. На основе исследования температурной зависимости электропроводности установлено, что перенос носителей заряда через границу металлический электрод – полимерная пленка, осуществляется путем термоэлектронной эмиссии Шоттки. Рассчитаны величины барьеров Шоттки: 0,51 эВ, 0,71 эВ, 0,67 эВ для пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина, аминотано- и тетрагидропиридино-С60-фуллеренов соответственно.

3. Определены подвижности носителей заряда в транспортном канале тонкопленочных фототранзисторов трех видов: на основе отдельных слоев фуллерена С60 и спиропирана, механической смеси этих компонент и гибридного соединения фуллерена С60 и спиропирана и измерены их основные характеристики.

4. Фототранзисторы с транспортным слоем на основе гибридных молекул фуллерена С60

и спиропирана, обладают более стабильными и достаточно высокими значениями подвижности носителей и фоточувствительности, по сравнению с остальными видами.

5. Подвижность носителей заряда тонких пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина составляет $2.0 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. На основе этих пленок изготовлены структуры органических полевых транзисторов и измерены их выходные и передаточные характеристики.

6. Установлено влияние морфологии поверхности полимерных пленок на сенсорные свойства тонкопленочных структур на основе новых производных ПАНИ.

Список опубликованных работ по теме диссертации

В изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации:

1. Tuktarov, A. R. Electrochemical and electrophysical properties of aminomethano-and tetrahydropyridino-C 60-fullerenes / Tuktarov A. R., Shakirova Z. R., Khalilov L. M., Dudkina Y. B., Budnikova Y. N., Salikhov R. B., Safargalin I. N., Dzhemilev U. M. // *Mendeleev Communications*. – 2017. – Т. 27. – №. 2. – С. 201-203.
2. Биглова, Ю.Н. Получение и исследование растворимых функционализированных полианилинов / Биглова Ю. Н., Салихов Р. Б., Абдрахманов И. Б., Салихов Т. Р., Сафаргалин И. Н., Мустафин А. Г. // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59. – №. 6. – С. 1228-1233.
3. Salikhov, R. B. Thin polymer films for chemical sensors / Salikhov R. B., Mullagaliev I. N., Safargalin I. N. // *XIV International Scientific-Technical Conference on Actual Problems of Electronics Instrument Engineering (APEIE, 2018, October)*. – IEEE, 2018. – P. 20-22.
4. Биглова, Ю. Н. Поли-2 (1-циклопент-2-ен-1-ил) анилин: синтез и исследование электрофизических и физико-химических свойств / Биглова Ю. Н., Салихов Р. Б., Сафаргалин И. Н., Салихов Т. Р., Мустафин А. Г. // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – №. 11. – С. 2249-2256.
5. Tuktarov, A. R. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spiroopyran 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. – V. 9. – №. 13. – P. 7505-7508.
6. Tuktarov, A. R. Optically controlled field effect transistors based on photochromic spiroopyran 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. – V. 29. – №. 2. – P. 160-162.

Статьи в сборниках трудов и тезисов конференций:

1. Салихов, Р.Б. Электронные сенсоры на основе тонких полимерных пленок / Салихов Р.Б., Муллагалиев И.Н., Салихов Т.Р., Сафаргалин И.Н. // *Современные проблемы физики: Межвузовский сборник научных статей, посвященный 100-летию открытия Уфимского Физического института, Уфа, РИЦ БашГУ*, – 2019. – С. 191-196.
2. Салихов, Т.Р. Солнечные элементы на основе органических материалов / Салихов Т.Р., Сафаргалин И.Н. // *Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах: Всероссийская конференция-школа с международным участием, 22-25 мая, Уфа, РИЦ БашГУ, 2019*. – С. 40.
3. Муллагалиев, И.Н. Органические материалы в тонкопленочных полевых фототранзисторах и солнечных элементах / Муллагалиев И.Н., Сафаргалин И.Н., Салихов Т.Р. // *Актуальные вопросы современного материаловедения: материалы VI Международной молодежной научно-практической конференции. 30 октября, Уфа, РИЦ БашГУ, 2019*. – С. 239-243
4. Сафаргалин, И.Н. Тонкие полимерные пленки в химических сенсорах и датчиках температуры / Сафаргалин И.Н., Муллагалиев И.Н., Салихов Т.Р. // *материалы VI Международной молодежной научно-практической конференции, 30 октября, Уфа, РИЦ БашГУ, 2019*. – С. 299-303
5. Муллагалиев, И.Н. Тонкопленочные солнечные фотовольтаические ячейки с производными фуллерена / Муллагалиев И.Н., Сафаргалин И.Н. // *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. 22 апреля, Уфа, РИЦ БашГУ, 2020. – С. 79.

6. Сафаргалин, И.Н. Солнечные элементы на основе фотопреобразующих органических материалов / Сафаргалин И.Н., Салихов Т.Р. // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: Тезисы докладов XI Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. 11-14 ноября, Уфа, НИЦ Аэтерна, 2020. – С. 179-180.

7. Муллагалиев, И.Н. Вольтамперные характеристики и расчет подвижности носителей заряда в полевых транзисторах на основе тонких пленок PANI / Муллагалиев И.Н., Сафаргалин И.Н., Салихов Т.Р. // 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. 6-9 октября, Уфа, РИЦ БашГУ, 2021. – С. 96.

8. Сафаргалин, И.Н. Влияние морфологии на свойства тонких пленок новых производных пани / Сафаргалин И.Н., Салихов Р.Б. // Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании: спутник международной научной конференции "Уфимская осенняя математическая школа-2022": Тезисы докладов XII Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию профессора БашГУ Фарзтдинова Миркашира Минигалиевича. 6-9 октября, Уфа, РИЦ БашГУ, 2021. – С. 104.

9. Муллагалиев, И.Н. Тонкопленочные датчики аммиака на основе полианилина / Муллагалиев И.Н., Сафаргалин И.Н., Низамова Р.Р. // Теоретические и экспериментальные исследования нелинейных процессов в конденсированных средах. Материалы V Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, посвященной 100-летию Республики Башкортостан 6-9 октября, Уфа, РИЦ БашГУ, 2021. – С. 104.

Диссертант



И.Н. Сафаргалин