

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



**Сафаргалин Идрис Нарисович**

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
доцент Салихов Ренат Баязитович

УФА-2023

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ .....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ .....	9
1.1. Полианилин (ПАНИ) и его характеристики.....	9
1.2. Особенности морфологии поверхности тонких пленок ПАНИ.....	9
1.3. Фуллерены и тонкие пленки на их основе .....	23
1.4. Полевые фототранзисторы на основе тонких пленок C <sub>60</sub> .....	31
1.5. Выводы к главе I.....	53
ГЛАВА II. ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИАНИЛИНОВ И ФУЛЛЕРЕНОВ .....	54
2.1. Полианилины, фуллерены и их производные .....	54
2.2. Изготовление многослойных пленочных структур.....	55
2.2.1. Нанесение электродов на полимерную пленку.....	55
2.2.2. Метод центрифугирования.....	57
2.2.3. Метод вакуумного напыления из ячейки Кнудсена .....	58
2.2.4. Методика получения транзисторов и сенсоров .....	60
2.3. Измерение характеристик сенсоров влажности воздуха .....	63
2.4. Погрешности измерений .....	64
ГЛАВА III. ТРАНСПОРТ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНА И ФУЛЛЕРЕНОВ .....	64
3.1. Исследование электрофизических свойств поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина.....	64
3.2. Электрофизические свойства пленок аминометано- и тетрагидропиридино-C <sub>60</sub> -фуллеренов.....	67
3.3. Исследование морфологии и сенсорных свойств тонких пленок.....	69
3.4. Выводы к главе III .....	74
ГЛАВА IV. ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	74
4.1. Фототранзисторы на основе C <sub>60</sub> и спиропирана.....	74
4.2. Сравнение фототранзисторов с отдельными слоями и одним активным слоем на основе смеси и гибридных молекул C <sub>60</sub> и спиропирана.....	78
4.3. Полевые транзисторы на основе производных ПАНИ .....	85
4.4. Выводы к главе IV.....	87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	88
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....	89
Список опубликованных работ по теме диссертации .....	90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	93

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПАНИ – полианилин

ОПТ - органический полевой транзистор

ИТО - оксид индия и олова

УФ – ультрафиолетовый свет

ВУП – вакуумный универсальный пост

БП – блок питания

C<sub>60</sub> – фуллерен

ПСА – персульфат аммония

MPc – фталоцианины металлов переходной валентности

CoPc – фталоцианин кобальта

NiPc - фталоцианин никеля

НСМО – низшая свободная молекулярная орбиталь

ВЗМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

АСМ – атомно-силовой микроскоп

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **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 лучшей стабильностью на воздухе и высокой подвижностью носителей появились в последнее время. В результате органические устройства стали работать при более низких напряжениях, хотя требуются дальнейшие улучшения для их крупномасштабного применения на практике. Технология изготовления транзисторов на основе органических соединений в растворе, с использованием таких методов, как центрифугирование, окунание, струйная печать, преодолела недостатки производства ОПТ с применением традиционного процесса фотолитографии. По сравнению с технологиями вакуумного напыления, эти методы изготовления компонент органиче-

ской 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 нанoeлектронных электронных устройств и компонентов. Для их эффективного применения 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 C<sub>60</sub> - один из наиболее эффективных органических полупроводников n-типа. Известно, что кислород и влага быстро сорбируются в решетке C<sub>60</sub>, создавая состояния глубоких ловушек, которые захватывают электроны, что приводит к резкому снижению проводимости. Кислород по существу имеет эффект р-легирования в C<sub>60</sub>, 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 C<sub>60</sub>, 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 C<sub>60</sub> 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.

Все полученные в диссертационной работе результаты являются новыми.

### **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 C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> 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, 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**

Результаты диссертации опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и включенных в базу данных Web of Science и Scopus, а также 26 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, в апробациях результатов 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.



# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

## 1.1. Полианилин (ПАНИ) и его характеристики

Полианилину уделяется большое внимание в исследованиях, так как это более дешевый и простой для синтеза мономер. Исследование электропроводящего полиацетилена считается прорывной работой в области полимеров, удостоенной Нобелевской премии в 2000 году. История ПАНИ старше времени появления полиацетилена и многих других проводящих полимеров. В 1862 году доктор Генри Летеби, профессор лондонского госпиталя, описал первый в истории синтез «синего вещества» путем электролиза сульфата анилина, который частично обесцвечивается при обработке восстанавливающим веществом. Раньше его называли «анилиновым черным» из-за темного пигмента [1]. Кислотное допирование усиливает и улучшает электроактивное поведение, в то время как дедопирование ПАНИ в присутствии основания ухудшает его электроактивные свойства. Широкий спектр электрических и электрохимических свойств ПАНИ, наличие нано-микроструктур, настраиваемых на основе допирования и дедопирования, облегчает применение ПАНИ [2]. Кроме того, ПАНИ принимают разные формы и могут быть различных размеров. Обратимое окислительно-восстановительное поведение ПАНИ полезно для суперконденсаторов, датчиков газа, датчиков pH и других элементов.

## 1.2. Особенности морфологии поверхности тонких пленок ПАНИ

По проводимости ПАНИ могут быть отнесены к числу полупроводников, нежели металла. Для ПАНИ указанный показатель равен  $10^3 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ .

Вместе с тем, обозначенный показатель электропроводности ПАНИ не позволяет точно отнести его к соответствующей категории материала. В этом случае учету подлежат также и иные критерии, показатели и свойства мате-

риалов. Свободные носители в полимере могут быть установлены исходя из соотношения между показателем электропроводности материалов и соответствующей температурой. Для ПАНИ такое соотношение наблюдается в диапазоне от 10 до 350 К.

В свою очередь, достижение конкретного показателя осуществляется в результате повышения либо понижения температуры. Так, снижение температуры приводит к уменьшению электропроводности [3,4].

При этом следует учесть, что вне зависимости от пределов снижения температуры исследуемые образцы не утрачивают своей проводимости в полном объеме.

Применительно к ПАНИ установлено вид зависимости удельной электропроводности от температуры  $\sigma(T)$ : от  $T^{1/2}$  до  $T^{1/4}$  где степенной показатель  $1/2$  характерен для одномерных систем, а последующее ее снижение приводит к изменению транспорта от одномерного к трехмерному [5,6].

Полианилин привлек большое внимание благодаря своим магнитным свойствам, так как он демонстрирует высокую спиновую плотность [7]. Магнитные свойства интенсивно изучаются, поскольку они определяют образование неспаренных спинов и заряженных частиц [8]. Проводящий ПАНИ при допировании HCl меняет свои электрические и магнитные свойства. Для полианилина характерна дырочная проводимость. Носителями заряда полианилина являются положительные поляроны. Они содержат электроны с неспаренными спинами, и поэтому полианилин является парамагнитным материалом [9]. Есть два типа парамагнетиков: локализованные спины Кюри и делокализованные спины Паули. Доля спинов Паули увеличивается во время протонирования наряду с проводимостью полимера. На высоком уровне проводимости измеренные значения доли спинов уменьшаются из-за скин-эффекта. Полианилин имеет высокий уровень спин-спинового взаимодействия [10,11,12].

Центрами окисления ПАНИ служат атомы азота, имеющие не задействованную в химических валентных связях пару электронов. При окислении, т.е. изъятии одного из электронов, в полимерной цепи появляется положительный заряд. Удаление одного из электронов пары означает формирование неспаренного спина. Наличие таких спинов в материале и приводит к нетривиальным магнитным свойствам ПАНИ.

Исследования морфологии и электрические свойства композитов ПАНИ-CdO. Один из наиболее широко изученным проводящим полимером является полианилин (ПАНИ). Полианилин привлек большое внимание из-за его уникального обратимого легирования протонами, высокой электропроводностью, простотой изготовления и экономичностью. Оксиды металлов диспергированные в полимерных композитах вызывают большой интерес у исследователей, поскольку они часто проявляют неожиданные гибридные свойства. Оксид Кадмий (CdO) является одним из примеров, который известен функциональными оксидными материалами. Проводящий ПАНИ, содержащий CdO, называется композитом ПАНИ-CdO различный состав может привести различным свойствам. ПАНИ можно синтезировать химическим или электрохимическим путем. ПАНИ существует в различных формах, различающихся химическими и физическими свойствами, такие как лейкоэмералдин (восстановленная форма и желтый цвет), эмералдин и тд.

Композит полианилин-оксид кадмия: 0,1 М раствор анилина растворяют в стакане вместе с приготовленным раствором 0,1 н соляной кислоты. Кислоты, и этот смеситель перемешивают в течение одного часа с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре. После одного часа при постоянном перемешивании к раствору по каплям добавляли приготовленный раствор 0,1 М персульфата аммония. анилиновой соляной кислоты с помощью пипетки. Оксид кадмия добавляли в массовой доле к выше указанному раствору при интенсивном перемешивании. Этот миксер перемешивали 10 ч до завершения реакции, затем выдерживали 24 ч для отстаивания. Позже приго-

товленный раствор фильтруют с помощью вакуумного насоса и воронки Бюхнера. Затем осадок отфильтровывали, промывали деионизированной водой и ацетоном для удаления олигомеров и избытка персульфата аммония. В конце осадок сушили в печи 24 часа при комнатной температуре для достижения постоянной массы. ПАНИ имеет химически гибкую группу  $-NH$  в своей основе, что отвечает за интересную химию и физику. Композиты были охарактеризованы методами XRD, FT-IR, SEM. Температурная зависимость проводимости композита ПАНИ-CdO исследовалась в диапазоне температур 393-473 К на постоянном токе. Результаты проводимости постоянным током свидетельствуют о транспортных свойствах. Рентгеновская дифрактограмма (XRD) композитов CdO и ПАНИ-CdO была получена с использованием Philips PW. Дифрактометр 3710 с шагом сканирования 0,20. Размер кристаллитов  $D$  рассчитывали по формуле уравнение Шеррера.

Морфологию исследовали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (FE-SEM, Carl Zeiss, Supra 40 VP). Измерения электропроводности проводились двухзондовым методом (источник KEITHLEY, модель 2400) в интервале температур 393– 473 К.

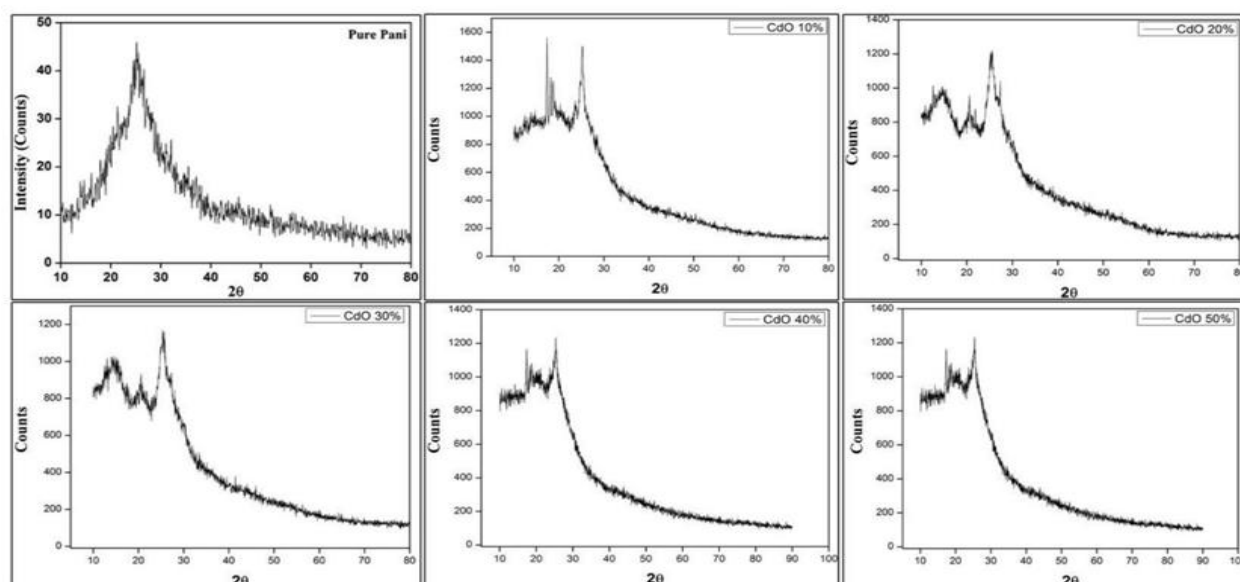


Рисунок 1. Рентгенограммы чистого CdO, чистого ПАНИ и композитов ПАНИ-CdO.

Электропроводность была получена путем подстановки значений сопротивлений и размеров образцов в уравнение:

$$\sigma = L / SR, \quad (1)$$

где  $L$  – толщина образца,  $S$  – площадь электрода (поверхность образца).

На рисунке 1 видно, что рентгенограмма CdO соответствует стандартной кубической структуре флюорита. Далее на рисунке показан заметный пик чистого ПАНИ примерно между  $25^\circ - 27^\circ\text{C}$ . По сравнению с чистым ПАНИ наблюдается снижение интенсивности заметного пика.

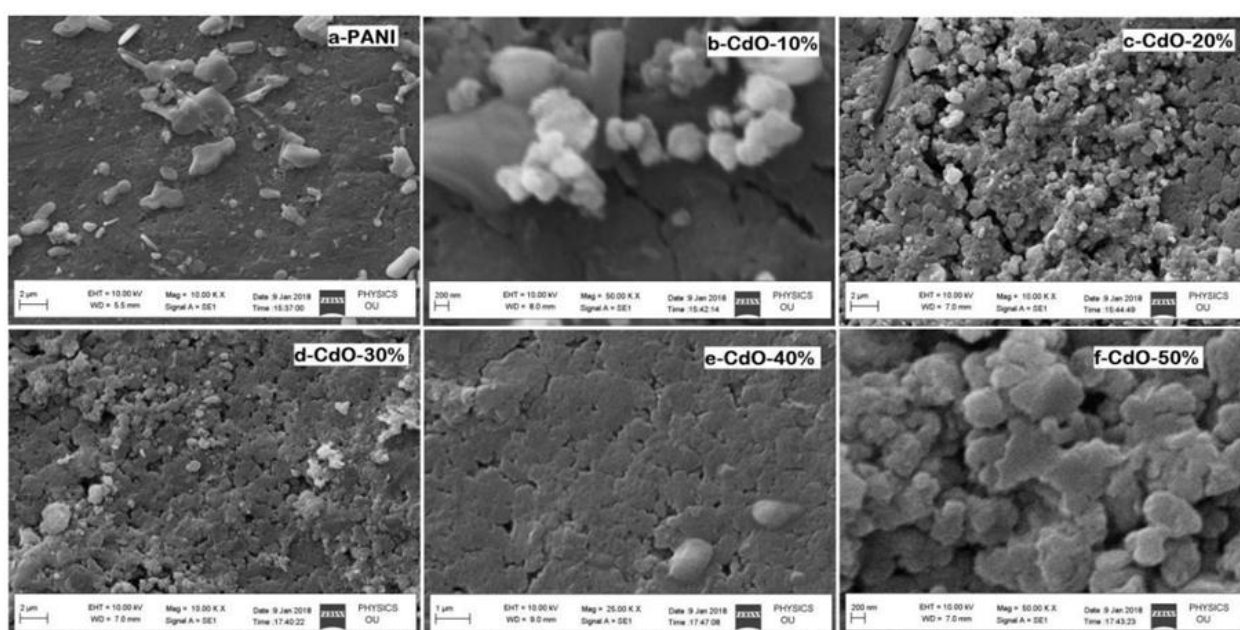


Рисунок 2. СЭМ-изображение чистого полианилина и композитов CdO/ПАНИ (10%, 20%, 30%, 40% и 50%).

На рис. 2 показано СЭМ-изображение чистого ПАНИ и композитов ПАНИ-CdO. Изображение SEM показывает скопление частиц неправильной формы, что подтверждает неравномерное распределение CdO в полимерной матрице. А также на изображении СЭМ видно, что частицы CdO были окружены ПАНИ и, следовательно, выглядит как агломерированные макромолекулы.

Структурно-морфологические свойства полученного композита были подробно исследованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Результаты показали, что средний размер зерна 150 нм, дисперсия оксида кадмия в матрице ПАНИ и четкая индикация пиков оксида кадмия в ПАНИ была подтверждена методами рентгеновской дифракции и сканирующим электронным микроскопом; имело место взаимодействие между ПАНИ и частицей CdO.

Гибкие датчики ПАНИ. В последнее время мы стали свидетелями огромного интереса к исследованиям и разработкам, направленным на внедрение датчиков для обнаружения токсичных газов с быстрым временем отклика. Аммиак ( $\text{NH}_3$ ) - один из таких токсичных газов, бесцветный и водорастворимый с неприятным запахом. Вдыхание этого газа может вызвать различные острые респираторные заболевания, включая ларингит, бронхит, бронхопневмонию и отек легких.

Аммиак прямо или косвенно используется во многих промышленных процессах, и его воздействие может происходить в различных промышленных средах. Например, в взрывчатых веществах нитрат аммония постепенно разлагается и выделяет  $\text{NH}_3$ . Поэтому сенсорные датчики аммиака могут быть полезны при обнаружении взрывного устройства.

Важным моментом является тщательный мониторинг уровня  $\text{NH}_3$ , исследования в данной области показали, что функция легких может подвергаться воздействию аммиака ниже 25 ppm, а длительное воздействие концентраций  $\sim 200$  ppm может вызвать серьезное раздражение дыхательных путей, как у взрослых, так и у детей. Так же аммоний может представлять больший риск для людей, страдающих астмой или другими заболеваниями.

ПАНИ - это хорошо изученный полимер, но тем не менее заинтересовал научное сообщество из-за сопутствующих химических, электрических и оптических свойств. ПАНИ обладает многими преимуществами, такими как низкая стоимость синтеза, химической стабильностью и переменной прово-

димостью, определяемой процессом легирования. Потенциальная область применения включает в себя аккумуляторные батареи, фотоэлектрические устройства, микроэлектронные запоминающие устройства, биологические сенсоры, газовые сенсоры и другие [13–15].

Датчик аммиака подготовлен с использованием технологии полимеризации. Подложки были очищены кипячением сначала в ацетоне, затем в изопропанолу и, наконец, сушке при  $70^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч перед использованием. Подложки погружались вертикально в раствор анилина (0,1 М), растворенного в (1М) HCl и выдерживали при  $0-5^{\circ}\text{C}$ . Раствор непрерывно перемешивали, используя магнитную мешалку. Примерно через 30 мин добавляли по каплям персульфат аммония (APS (0,1 М)), перемешали в реакционной смеси. Чтобы понять морфологическую эволюцию ПАНИ, необходимо было погружать несколько подложек в реакционной ванне, которые затем вытягивали после различных временных интервалов 5 мин, 15 мин, 30 мин и 60 мин. Наконец, после снятия подложек с покрытием ПАНИ из реакционного сосуда, все промывалось большим количеством HCl (1М) и осушалось в окружающей атмосфере. Термическим испарением получалась пленка Au толщиной 80 нм через маску, при давлении ниже  $10^{-3}$  Па. Работа выхода золота Au аналогична ПАНИ, поэтому образует омический контакт. Прозрачные пленки ПАНИ имеют хорошую адгезию к подложке, что было подтверждено натиранием бумаги на поверхности, при этом повреждений не наблюдалось. Изображения пленок ПАНИ получали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Толщина пленок определялась с помощью прибора Dektak (модель № 150).

Подложка не чувствительна к воздействию аммиака. При исследовании отчетливо отмечено, что гибкие датчики демонстрируют более быструю реакцию и восстановление при различных концентрациях паров  $\text{NH}_3$ . С увеличением концентрации  $\text{NH}_3$  увеличивается и сопротивление датчика. Датчик обладает достаточной чувствительностью уже при концентрациях аммиака

всего 5 ppm. Он не насыщался даже за 200 с, но восстановление было сравнительно быстрее ~100 с. Такой же эффект наблюдали и другие исследователи [16]. Отклик можно наблюдать для временного интервала всего 10 с. Данные эксперимента были выполнены в несколько циклов для проверки повторяемости показаний датчиков. Замечено, что даже после повторного цикла воздействия и восстановления, уровни реакции сопротивления датчика сохраняются. Также были измерены временные характеристики устойчивых откликов сенсора при 25 ppm (нижний уровень), 200 ppm (средний) и 1000 ppm (более высокие) уровни  $\text{NH}_3$  статическим методом, как показано на рис. 3.

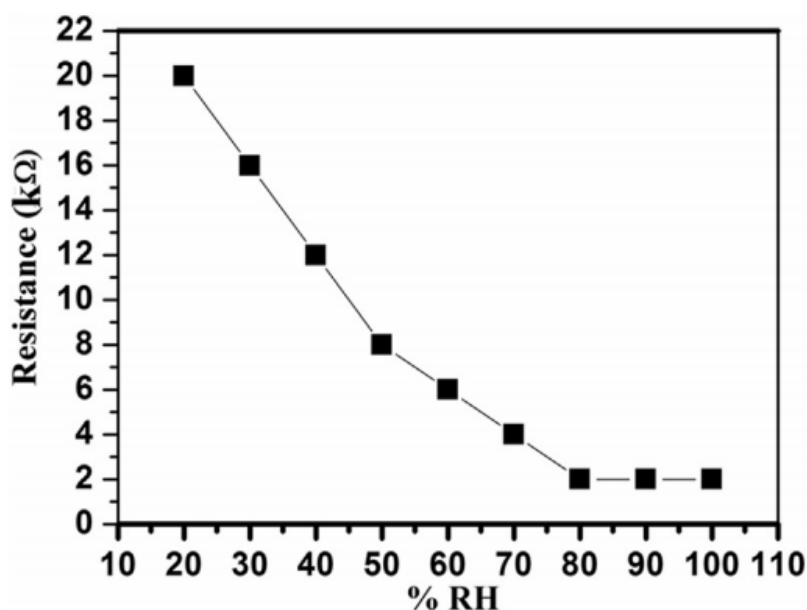


Рисунок 3. Чувствительность к относительной влажности воздуха пленки ПАНИ, нанесенной на подложку.

Время отклика для образца при 25, 200 и 1000 ppm составляет 213, 191 и 179 секунд соответственно. Замечено, что время отклика образца уменьшается с увеличением уровня концентрации. Это может быть связано с быстрой атакой большего количества молекул аммиака на поверхности сенсора. Время восстановления для образца при 25, 200 и 1000 ppm составляет 98, 121 и 229 с соответственно.



Выше и ниже представлены результаты исследований датчиков влажности воздуха. Так в работе [17] датчик реагировал на изменение влажности (Rh%), изменяя своё сопротивление. Рис. 4 показывает, что кривая отклика приведена для диапазона Rh% 20-100%. Сопротивление изменяется от 20 до 80%, после чего кривая выходит на насыщение. Сообщалось, что проводимость полимера частицы увеличивается, когда образец впитывает влагу. Молекулы воды распадаются на  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  и соответствующие ионы ведут себя как окислитель или восстановитель, которые изменяют эффективный уровень допирования полианилина. Уменьшение сопротивления с увеличением влажности объясняется повышением концентрация дырок.

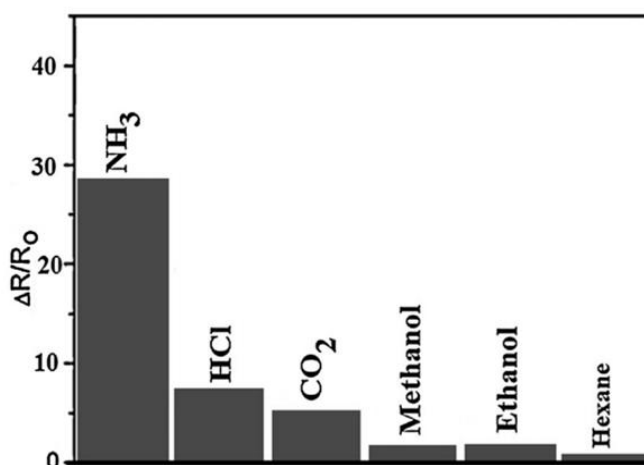


Рисунок 4. Реакция гибких датчиков ПАНИ на аммиак и различные органические пары и газы, разбавленные до 1% от концентрации насыщенного пара.

Таким образом, процесс частичного переноса заряда проводящих частиц с увеличением числа молекул воды приводит к снижению удельного сопротивления. При этом для практического применения датчик должен быть нечувствительным к потенциальным помехам.

Гибкие датчики ПАНИ были протестированы для различных летучих органических паров и газов, включая метанол, этанол, гексановую соляную кислоту и газообразный диоксид углерода, как показано на рис. 5.

Отмечено, что чувствительность к парам аммиака на порядок выше (в 39, 18,50 и 5,40 раза), чем гексана, метанола и  $\text{CO}_2$ . Эти результаты показывают, что гибкие датчики ПАНИ демонстрируют эффективную селективность.

Импедансные датчики влажности на основе полианилина. Исследование и модификация электрической, оптической и фотоэлектрической реакции из органических полупроводников показывают их потенциал для различных применений. Органические материалы очень чувствительны к влажности [18, 19, 20], температуре [21], излучению [22] и различным типам газов и т. д. [23,24,25].

Измерение и контроль влажности очень важны не только для комфорта человека, но и для производственных процессов и промышленных товаров [26], ведь вода влияет на здоровье человека и на физические свойства различных материалов [27]. Датчики влажности широко используются в полупроводниковой, автомобильной, медицинской, фармацевтической, оздоровительной, текстильной, бумажной, сельскохозяйственной и пищевой промышленности [28,29].

Коммерчески доступные датчики влажности изготавливаются из обычных чувствительных материалов, таких как оксид алюминия, керамика и электролитические оксиды металлов [30]. В зависимости от природы материалов эти датчики могут быть большими и требовать высокую рабочую мощность, температуру и высокую стоимость обслуживания [31,32]. Органические материалы благодаря легкому весу, гибкости, простой технологии, низкой стоимости и большой площади поверхности вызвали большой интерес к их использованию в датчиках влажности. Датчики влажности на основе органических чувствительных материалов подразделяются на емкостные, резистивные [33], колебательные, механические [34] и термоэлектрические [35]. Тип датчика выбирается в зависимости от основного принципа измерения. Благодаря своим уникальным преимуществам каждый тип датчика мо-

жет найти свое применение и сделать датчик пригодным для коммерциализации. Чувствительность в широком диапазоне, линейный отклик, небольшой гистерезис, короткое время отклика и восстановления, низкая стоимость и малая мощность наряду с долговременной физической и химической стабильностью являются необходимыми характеристиками [36,37].

Полианилин является одним из самых интересных полимеров благодаря его хорошей стабильности, легкой подготовке и его потенциалу для изготовления различных микроэлектронных устройств [38,39,40,41]. Настройка проводимости ПАНИ в зависимости от уровня окисления и протонирования при легировании делает его уникальным среди других полимеров. Наличие степеней окисления в ПАНИ является основой его чувствительности к воде [42].

Изменение сопротивления полианилина при изменении относительной влажности исследовано в работе [43,44]. В данном исследовании гранулы полианилина диаметром 13 мм толщиной 0,55–0,89 мм были приготовлены с использованием 7-тонного гидравлического пресса. Изменение сопротивления с 5,8 ГОм до 13,9 МОм происходит при изменении влажности от 15 до 90% относительной влажности, а время отклика и восстановления составило 1 мин при изменении влажности на 30%.

Датчик влажности с быстрым откликом основан на ультратонких пленках со слоем из поли(анилинсульфоновой кислоты) [45] и изготовлен методом центрифугирования. Для данных структур, изготовленных центрифугированием, заявленная чувствительность составляет 11% и 6% соответственно для 5% изменения относительной влажности. Время отклика для датчиков с покрытием ПАНИ составляет 15 с и 27 с, общее время восстановления составляет 60 с. В других источниках [46] сообщается о синтезе композита полианилин / оксид вольфрама методом осаждения на месте и производстве таблеток толщиной 3 мм и диаметром 10 мм, а также об их электрических характеристиках для измерения температуры и влажности. В диапазоне 10–

95% относительной влажности гранулы композита демонстрируют линейное изменение сопротивления от влажности.

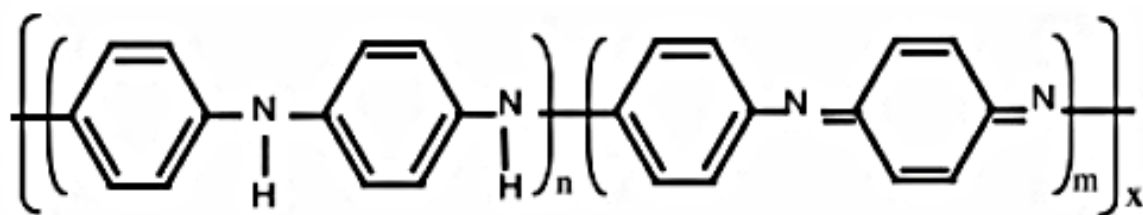


Рисунок 5. Молекулярная структура полианилина

Раствор готовили смешиванием 1 маски ПАНИ в смеси 90% воды и 10% спирта и перемешивали при комнатной температуре. Стеклоподложки очищали в течение 10 мин ацетоном в ультразвуковой очистке и сушили. Затем подложки также подвергались плазменной очистке в течение 5 мин. В работе Au и Ag тонкопленочные электроды наносились методом вакуумного испарения на очищаемых подложках с зазором 50 мкм между ними. Толщина электродов из Au и Ag составляла 100 нм, а длина зазора составляла 10 мм. Пленки полианилина толщиной 30–70 мкм осаждались при комнатной температуре из раствора методом капельного литья на электроды из Au и Ag, которые предварительно наносились на стеклянные подложки.

Для повышения чувствительности датчиков используются два разных металла. Поскольку разные металлы с разными функциями выхода создают электрическое поле в межэлектродном пространстве [47], появляются обедненные области, где концентрация зарядов обычно меньше по сравнению с теми же материалами. Если собственная концентрация зарядов становится меньше, датчик становится более чувствительным к действию внешних зарядов.

Изготовленные устройства выдерживались при комнатной температуре 72 ч для испарения влаги с пленок, показаны АСМ-изображения тонкой

пленки полианилина. Видно, что структура поверхности полианилиновой пленки пористая и неоднородная; полианилин содержит кластеры частиц, размер которых находится в диапазоне 5–15 мкм. Образцы отжигались при 100 °С в течение 1 ч.

Датчики были испытаны в камере влажности собственного производства, разработанной в лаборатории для тестирования устройств. Это закрытая камера с впускным и выпускным клапаном для газа. Чтобы создать влажность в камере, газообразный азот пропускается через воду и затем вводится в камеру. Влажность измеряется цифровым гигрометром Fisher Scientific. Емкость (C) и рассеиваемая мощность (D) измеряются с помощью измерителя LCR ESCORT ELC-132 A, на разных частотах паразитная емкость вычитается из данных.

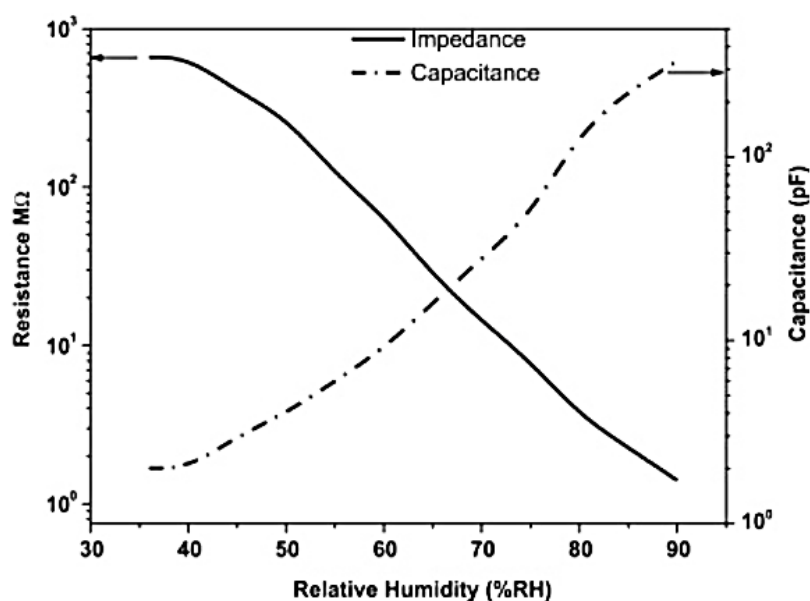


Рисунок 6. Зависимость емкости и сопротивления от относительной влажности (RH) для датчика Au-PANI-Ag при 120 Гц.

Видно, что емкость значительно увеличивается в интервалах относительной влажности 70–90%, в то время как изменение импеданса с увеличением влажности более равномерно в диапазоне относительной влажности 36–90%. Изменение емкости и импеданса датчика во всем интервале влажности

составляет 167 и 471 раз соответственно. Это изменение электрических свойств ПАНИ происходит из-за изменения относительной влажности. Во-первых, из-за адсорбции (хемосорбции и физисорбции) и абсорбции молекул воды, а во-вторых, увеличения концентрации зарядов из-за легирования ПАНИ и образования комплексов с переносом заряда [48]. Структура эмеральдиновой основы ПАНИ состоит из окисленной и восстановленной (неокисленной) форм структур (рис. 6). Эти формы могут быть протонированы из-за несвязанной пары электронов на атоме азота [49].

Были исследованы влажочувствительные свойства полианилиновых пленок, нанесенных методом капельного литья. Емкостные и импедансные свойства образцов были оценены в диапазоне 36–90% относительной влажности. Было замечено, что емкость датчика увеличивается, а импеданс уменьшается с увеличением относительной влажности. Было обнаружено, что соотношение импеданс - влажность показывает более однородные изменения в интервале 36–90% относительной влажности по сравнению с соотношением емкость - влажность, которые показывают менее последовательные изменения в этом интервале. Было замечено, что вклад сопротивления в импеданс больше по сравнению с емкостью. Также было обнаружено, что отжиг увеличивает чувствительность датчиков к влажности в два раза. Для создания измерителя влажности на основе полианилина достаточно измерить сопротивление и влажность. Было обнаружено, что соотношение импеданс – влажность действительно следует экспоненциальной функции. Это можно увидеть с помощью электронной схемы операционного усилителя для линеаризации зависимости импеданса от влажности. Зависимый от влажности импеданс этого датчика делает его привлекательным для использования в измерителе влажности с импедансом. Измеритель влажности с импедансом может использоваться в приборах для мониторинга окружающей среды и оценки влажности.

### 1.3. Фуллерены и тонкие пленки на их основе

Углерод, обычный элемент в органических соединениях, существует в двух аллотропных формах, а именно в алмазе и графите. В 1985 году была открыта третья форма углерода, названная фуллеренами [50]. Группа ученых под руководством Смолли, Крото и Керла попыталась смоделировать условия, при которых углерод зарождается в атмосфере красных звезд-гигантов. В эксперименте поверхность твердого графита испарялась путем облучения лазером в плазму, содержащую атомы и свободные ионы. Свободные атомы и ионы охлаждались из-за столкновения с атомами гелия. В результате столкновения образовывались кластеры, содержащие различное количество атомов углерода. Кластеры были исследованы на масс-спектрометре, и было обнаружено, что преобладали кластеры, содержащие 60 и 70 атомов углерода, из которых большинство кластеров имели 60 атомов углерода. Вначале у ученых была проблема с получением достаточного количества фуллеренов. Им удалось подготовить менее 10-15 г [51,52].

Ученые назвали недавно обнаруженную молекулу в честь архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера, который создал купол в 1967 году с той же формой, что и углеродный кластер. Фуллерены вызвали такой интерес и воодушевление среди ученых-исследователей, что трое ученых, открывших фуллерены [53], получили Нобелевскую премию по химии в 1996 году. Позже было обнаружено, что фуллерены естественным образом существуют в межзвездной пыли, а также в геологических образованиях на Земле, но только в диапазоне ppm.

В 1985 году фуллерены привлекли к себе большое внимание в различных областях науки. Исследования химических, физических и биологических свойств фуллеренов дали многообещающую информацию. В данной работе рассматриваются различные потенциальные терапевтические применения фуллеренов. К ним относятся антивирусная протеазная активность, фотоди-

намическое расщепление ДНК, улавливатель свободных радикалов, анти-микробное действие и использование фуллеренов в качестве диагностических агентов.

*Структура и свойства.* Фуллерены - это большие молекулы углеродного каркаса (рис.8), которые считаются трехмерными аналогами бензола. Наиболее распространенной формой фуллерена является фуллерен Бакминстера (C<sub>60</sub>) с 60 атомами углерода, расположенными в сферической структуре. Форма молекулы, известной как усеченный многогранник [54], напоминает футбольный мяч, который состоит из 12 пятиугольников и 20 шестиугольников. Фуллерены удовлетворяют теореме Эйлера. Если полиэдр должен построить замкнутую структуру из пятиугольников и шестиугольников, то он должен содержать ровно 12 пятиугольников. Следуя этому правилу, самым маленьким стабильным фуллереном является C<sub>60</sub>, в котором нет двух пятиугольников, расположенных рядом, что делает его наиболее стабильной структурой.



Рисунок 7. Фуллерен C<sub>60</sub>, имеющий сферическую структуру с углеродом в каждой вершине.

Важным свойством молекулы C<sub>60</sub> является ее высокая симметрия. Всего есть 120 симметричных операций, таких как вращение вокруг оси и отражение в плоскости. Это делает C<sub>60</sub> наиболее симметричной молекулой [55].



Молекула C<sub>60</sub>, имеет диаметр около 7Å. Молекулы C<sub>60</sub> конденсируются с образованием твердого тела из слабосвязанных молекул [56]. Это кристаллическое состояние называется фуллеритом. Он представляет собой желтый порошок, который при растворении в толуоле становится розовым. Под воздействием сильного ультрафиолетового излучения шарики полимеризуются, образуя связи между соседними шариками. В полимеризованном состоянии C<sub>60</sub> больше не растворяется в толуоле [57]. При температуре около -13°C шары свободно вращаются в своих кристаллических положениях [58]. При более низкой температуре их движения начинают ограничиваться определенной ориентацией. В конце концов, ниже -183°C, шары полностью замораживаются [59]. Химически молекула довольно стабильна, для разбивания шаров требуется температура более 1000°C. При нагревании фуллеренов до 1500°C в отсутствие воздуха они превращаются в графит.

Помимо C<sub>60</sub>, фуллерены могут содержать от 30 до 980 атомов углерода, образующих различные структуры с разными свойствами и областями применения. Когда шестиугольники добавляются или удаляются из основной структуры футбольного мяча, молекула начинает терять свою округлость. C<sub>70</sub>, состоящий из 25 шестиугольников, по форме больше напоминает мяч. Гигантские фуллерены принимают пятиугольную форму. Фуллерены меньшего размера похожи на астероиды. Потеря округлости приводит к потере устойчивости, C<sub>60</sub> является наиболее устойчивым из всех.

*Эндоэдральные фуллерены.* Поскольку фуллерены полые с замкнутой оболочкой из атомов углерода, в них можно заключить внутри другой атом. Этот класс производных фуллеренов известен как эндоэдральные фуллерены. Когда заключенный внутри атом представляет собой металл, их называют металлофуллеренами [60]. Несмотря на то, что C<sub>60</sub> является наиболее распространенным фуллереном, было синтезировано несколько эндоэдральных материалов с использованием C<sub>60</sub> в качестве клеточной молекулы, причина выбора C<sub>60</sub> в небольшом размере молекулы. Большинство эндоэдральных

материалов состоит из фуллеренов C<sub>82</sub>, C<sub>84</sub> или даже более высоких. Атомы, образующие стабильные эндоэдральные соединения, включают лантан, иттрий, скандий и некоторые благородные газы [61]. Поскольку очень трудно раскрыть молекулы углеродной клетки, чтобы заключить внутрь посторонний атом, эндоэдральный материал должен быть синтезирован при формировании самой клетки [62].

*Экзоэдральные фуллерены.* Самыми важными и наиболее универсальными из всех видов фуллеренов являются экзоэдральные фуллерены или производные фуллеренов, которые представляют собой молекулы, образованные в результате химической реакции между фуллеренами и другими химическими группами. Производные фуллерена также известны как функционализированные фуллерены. Поскольку фуллерены обладают сопряженной  $\pi$ -системой электрона, на поверхности фуллерена возможны два основных типа первичных химических превращений: реакции присоединения и окислительно-восстановительные реакции, которые приводят к ковалентным экзоэдральным солям [63]. Поскольку фуллерены нерастворимы в воде, были синтезированы многочисленные производные фуллеренов с улучшенным профилем растворимости.

*Гетерофуллерены.* Гетерофуллерены представляют собой еще одну фундаментальную группу модифицированных фуллеренов. Они представляют собой гетероаналоги фуллеренов C<sub>60</sub> и выше, один или несколько атомов углерода каркаса замещены гетероатомами, например, трехвалентным атомом азота или бора [64]. Простейшим производным азотного фуллерена является аза фуллерен C<sub>59</sub>N.

Еще один важный побочный продукт исследований фуллеренов - углеродные нанотрубки на основе углерода или других элементов [65,66]. Эти системы состоят из листов графита, бесшовно свернутых в цилиндры. Диаметр нанотрубок колеблется от 0,4 до 3 нм, для однослойных нанотрубок - до 1,4; для многослойных нанотрубок - не менее 100 нм [67,68]. Кроме того, на-

нотрубки довольно жесткие и исключительно прочные, они имеют высокую прочность на разрыв. Это уникальное сочетание диаметра и прочности потенциально полезно во всем: от теннисных ракеток до космических путешествий.

*Транспортные параметры и свойства.* Транспортные свойства фуллеренов в литературе изучены недостаточно. Было установлено, что показатель подвижности дырок и электронов не зависит от температуры. Для исследуемых образцов были определены следующие показатели дрейфовой подвижности: для дырок -  $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , для электронов -  $1,3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  [69]. Процесс рекомбинации для рассматриваемых образцов продолжается в течение  $1,7 \cdot 10^{-6}$  сек [70].

Пленки С60 отличаются от иных образцов по транспортным характеристикам. Для установления таких показателей был использован эффект поля [71,72]. Полученные выводы позволили отнести С60 к числу полупроводников n-типа. Диэлектрическая проницаемость высокой частоты оказалась равной 2.6 для С60 и 4.6 для С70, в случае использования С70 в экспериментах с туннелированием установили наличие поляронов с особым характером и малого радиуса.

*Проводимость и структура.* При рассмотрении пленок С60 может быть установлена взаимосвязь между кристаллической структурой данных пленок, их оптическими, а также электрическими свойствами.

Вместе с тем, предпринятые попытки обосновать данную взаимосвязь на сегодняшний день не принесли желаемых результатов. Имеющиеся научные исследования позволили установить, что молекулы связаны между собой ван-дер-ваальсовыми связями. Следовательно, оборванные связи не всегда могут появиться от дефектной кристаллической структуры. В качестве причины для образования оборванных связей может также выступать нарушенная целостность структуры самой молекулы.

Увеличение кристалличности пленок приводит к увеличению их прово-

димости. В этой связи уменьшается и объем активационной энергии [79]. Многочисленные исследования позволили сделать вывод о том, что контроль температуры подложки, где скапливаются пленки, приводит к повышению проводимости [80,81]. Данный контроль позволяет создать структурное совершенство [68].

Внимание исследователей также было уделено рассмотрению влияния отжига на проводимость пленок C60. Для данного образца выводимый показатель составил  $6,3 \cdot 10^{-10} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$  [82].

При температурах с размером больше 423 К созерцают активационное поведение, в таком случае значение энергии активации имеет размер больше под влиянием толщины пленки (0,8 и 1,0 эВ). Следует учитывать, что указанное значение энергии активации находится на уровне величины запрещенной зоны, размер этой величины разживаются из спектров поглощения (1,63 и 2,08 эВ).

Неактивационное поведение можно наблюдать при низких температурах. В свою очередь, отжиг образца приводит к изменению характеристик такого образца, его структуры [83].

Отжиг оказывает влияние на проводимость пленок. Данное влияние может быть установлено при повышении температуры свыше 473 К. При низких температурах отжига показатель проводимости пленки снижается.

В работе [1] подложка из Ag с кристаллографической ориентации 001 была очищена путем нескольких циклов ионного распыления ( $\text{Ar}^+$ , 1 кэВ) и отжига до 750К. Нанесение C60 осуществлялось путем нагревания из тигля заполненного порошком чистого 99,9% C60. Изображения с помощью сканирующей зондовой микроскопии были получены в режиме постоянного туннельного тока 1нА и напряжение 1,5В. Большая часть изображений была получена таким образом, чтобы поверхность выглядела так, как если бы она была освещена с левой стороны. Аналогичные измерения показывают, что при покрытии менее 0,1 монослой C60 прикрепляется к нисходящим ступе-

ням. Это указывает на то, что подвижность молекул поверхности достаточно велика и что нижние ступени являются хорошими местами для зарождения островков более высоких покрытиях. Белые полосы внутри островков образованы яркими молекулами  $C_{60}$  ( $C_{60}_B$ ), как показано на рисунке. 2. Молекулы  $C_{60}_B$  расположены по предпочтительному направлению, которое можно легко распознать, посмотрев на рисунок 2 под углом скольжения вдоль направления стрелки.

Рассматривая в деталях, можно выделить три основных возможные варианты расположения  $C_{60}_B$ . Первый - это зигзагообразное расположение (фрагмент А), второй - линейная структура вдоль направление стрелки (фрагмент В) и третья линейная цепочка (фрагмент С), обычно не длиннее шести молекул. Эти структуры всегда наблюдаются после отжига пленки при высокой температуре, обычно около 700 К в течение 5 мин. Количество молекул  $C_{60}_B$  составляет около из 18% из общего числа молекул, и они не меняют яркости во времени, в отличие того, что наблюдается на других металлических подложках [5].

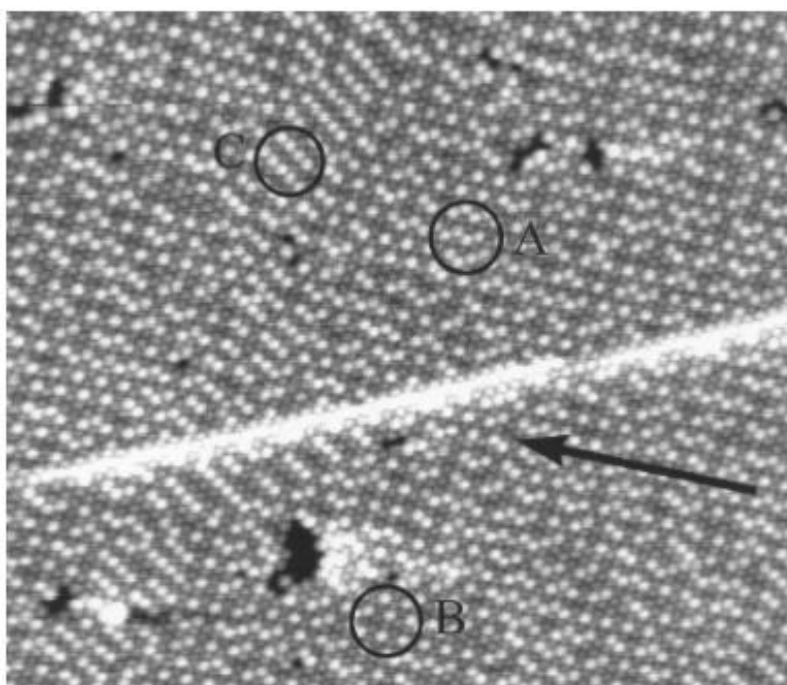


Рисунок 8. Пленка  $C_{60}$ , (размер изображения  $52 \times 60 \text{ нм}^2$ ). Внутри кругов показано своеобразное расположение молекул  $C_{60}_B$

Увеличив изображение большого острова (рис. 8), можно детально проанализировать расположение молекул C<sub>60</sub>. Слегка отфильтровав изображение, можно увидеть внутримолекулярные структуры. C<sub>60</sub><sub>B</sub> молекулы кажутся размытыми по сравнению с окружающими тусклыми молекулами C<sub>60</sub> (C<sub>60</sub><sub>D</sub>)

Путем наложения изображения решетки чистой поверхности Ag(001), полученного при аналогичных условиях сканирования, было обнаружено, что молекула C<sub>60</sub> образует надструктуру (6×4) на поверхности Ag(001).

Разные по высоте молекулы C<sub>60</sub><sub>B</sub> и C<sub>60</sub><sub>D</sub> интерпретировались в терминах сильного химического сцепления с поверхностью. Наблюдаемые внутримолекулярные особенности указывают на то, что молекулы C<sub>60</sub><sub>B</sub> неподвижны, и некоторые из них представляют собой гексагональное кольцо по направлению к поверхности.

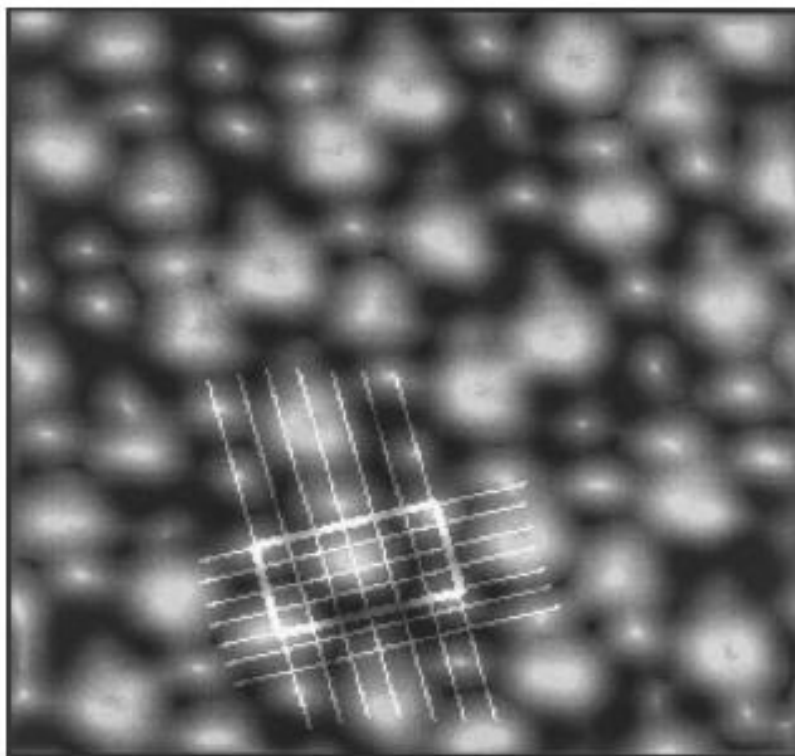


Рисунок 9. Структура пленки C<sub>60</sub>, Белые линии представляют решетку Ag(001)

измеренную в одинаковых условиях сканирования на голой поверхности молекулы Ag(001) (размер изображения 7 нм<sup>2</sup>)

#### 1.4. Полевые фототранзисторы на основе тонких пленок С60

Проводимость, подвижность носителей заряда и старение солнечных элементов ZnPc/C60. Известно, что органические солнечные элементы, использующие малые молекулы, обладают достаточно высокой эффективностью с тех пор, как компания Tang представила гетеропереходный солнечный элемент [1]. Фталоцианины Cu и Zn (CuPc и ZnPc) и C60 [1,2] являются материалами, часто используемыми для разработки органических солнечных элементов.

Их энергетические уровни образуют донорно-акцепторное соединение, они имеют высокие коэффициенты поглощения и дополнительное поглощение для спектра солнца.

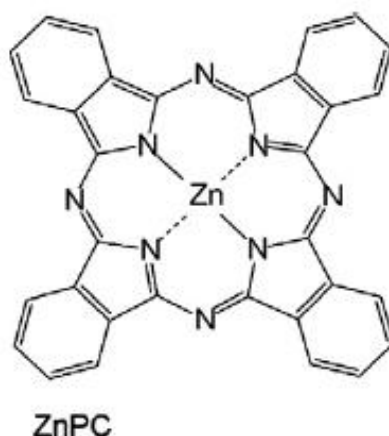


Рисунок 10. Химические структуры активных материалов ZnPc.

C60 с его НСМО, расположенным около 3,9 эВ [3], обычно используется в качестве акцептора электронов; он имеет относительно высокую подвижность электронов до  $1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}^{-1}$  (чистый слой, [4]). Гетеропереход, образованный между C60 и CuPc или ZnPc, может разделять экситоны, образованные в обоих материалах. ВЗМО ZnPc находится около 5,1 эВ. Этот тип солнечных элементов может обеспечить напряжение холостого хода ( $V_{\text{OC}}$ ) 0,5–0,6 В, плотность тока короткого замыкания ( $I_{\text{SC}}$ ) около десяти миллиампер на квад-

ратный сантиметр и коэффициент заполнения выше 0,5–0,6, что приводит к КПД преобразования энергии около 3% [5]. Другие комбинации материалов или тандемные солнечные элементы [6] дают еще более высокую эффективность, достигающую 5–6% [7,8]. Тем не менее, срок службы высокоэффективных органических солнечных элементов все еще находится в диапазоне 1000 часов, что слишком мало для большинства реальных применений. В основном это связано с загрязнением кислородом и влагой, которые могут реагировать с возбужденными молекулами. Термоактивированная проводимость и потенциальные барьеры Мы измеряли ВАХ при разных температурах, пример которого представлен на рис. 10.

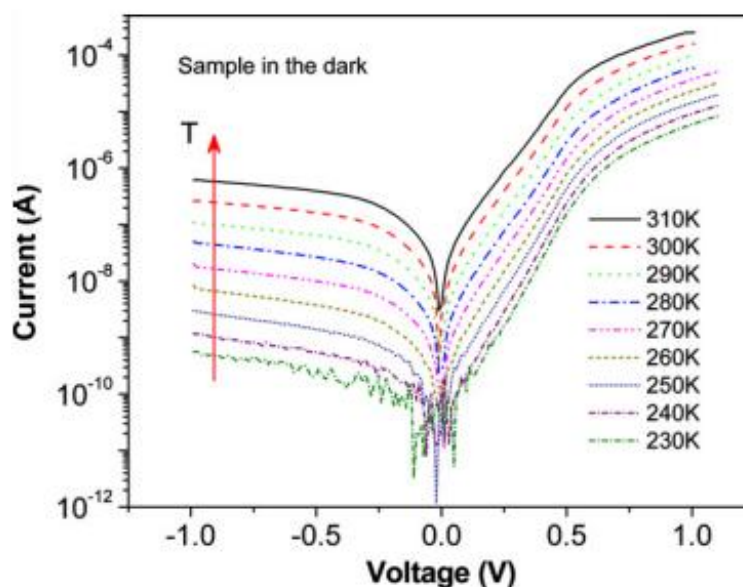


Рисунок 11. Кривые эталонного образца, измеренные в темноте при различных температурах.

Для анализа ВАХ характеристик мы оценили влияние нескольких механизмов которые обычно учитываются в органических устройствах. Необходимость Об этом ясно свидетельствует тот факт, что относительное увеличение обратного тока на рис. 10 больше, чем прямого тока в том же температурном диапазоне. В прямом направлении до напряжения около 0,5 В зависимость тока близка к экспоненциальной, после чего рост тока становится менее выраженным. В обратном направлении рост тока гораздо менее выра-



жен и имеет тенденцию к насыщению. Экспоненциальное поведение тока  $I(U)$  от приложенного напряжения  $U$  и его насыщения в обратном направлении можно описать моделью барьера Шоттки, как в [12]. Этот общий диод уравнение описывает ВАХ обоих  $p$ - $n$ -переходов и диоды Шоттки:

$$I(U) = I_s \left[ \frac{e^{(U-I(U)R_s)} - 1}{nkT} \right] \quad (2)$$

здесь  $I_s$  — ток насыщения,  $R_s$  — последовательное сопротивление образца,  $T$  — температура,  $e$  — элементарная заряд,  $k$  — постоянная Больцмана. Плотность тока насыщения определяется по формуле:

$$j_s = A * T^2 \exp \left( - \frac{e\Phi_B}{kT} \right) \quad (3)$$

здесь  $A^*$  — постоянная Ричардсона,  $\Phi_B$  — контактный потенциальный барьер. Поэтому, используя уравнение (6), высота контактного потенциального барьера можно оценить по температурной зависимости обратного тока. Представлены графики значений обратного и прямого тока на рис. 11 для эталонного и состаренного образцов. Видно, что характерный контактный барьер составляет около 0,55 эВ в эталонном образце, аналогично другим оценкам, например, [6,13]. После деградации она возрастает примерно на 0,08 эВ до 0,63 эВ. Необходимо отметить, что, как указывалось выше, ЛОС, связанный с высотой потенциального барьера, также незначительно увеличивается при старении образца. Поэтому можно предположить, что из-за деградации эта барьерная разница увеличивается. Медленный рост обратного тока с напряжением может быть за счет полевой термоэлектронной инжекции над силой изображения барьер (эффект Шоттки) [14]:

$$j = AF^{3/4} \exp \left( 2 \sqrt{\frac{e\gamma}{kT}} F \right) \quad (4)$$

К сожалению, эта модель, хотя и объясняет полевую зависимость ток, не дает никаких числовых значений, характеризующих барьер. В прямом направлении преобладает экспоненциальный рост примерно до 0,5–0,6 В, что совпадает с высотой контактного потенциального барьера.

Выше этой точки начинает играть роль другой механизм ограничения тока. Чтобы проанализировать температурную зависимость прямого тока в этом режиме, необходимо также учитывать экспоненциальную зависимость объемного сопротивления этого образца (либо из-за тепловыделения носителей, либо из-за изменения их подвижности с температурой). более низкие значения энергии активации в прямом направлении, оцененные по рисунку. 11 характеризуют, а именно, значения энергии термической активации проводимости образца. Опять же, для эталонного образца характерны несколько более низкие значения около 0,28 эВ, и они увеличиваются примерно до 0,34 эВ после старения.

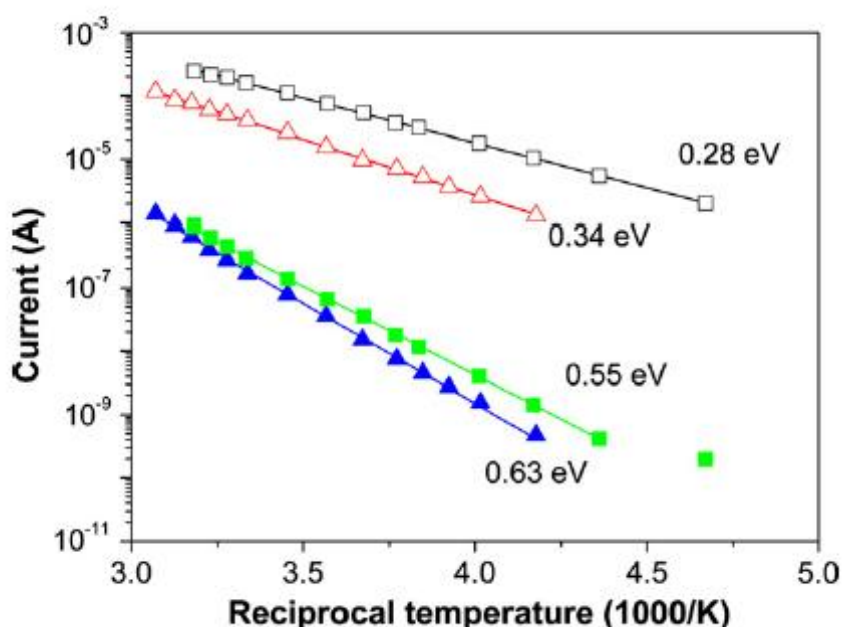


Рисунок 12. Зависимости значений прямого и обратного тока, измеренных при 0,9 В (заполненные символы) и +0,9 В (открытые символы) соответственно, от температуры в двух образцах: эталонном (квадраты) и в состаренных (треугольники).

Исследование свойств старения солнечных элементов ZnPc/C60, поскольку на них влияют изменения энергетических параметров, характеризующих проводимость материала, высоту потенциального барьера и подвиж-

ность носителей заряда. Тестовые структуры солнечных элементов были сформированы на стеклянных пластинах, покрытых обработанным озоном Оксид индия-олова (ITO). Они состояли из слоев ITO/ZnPs (18 нм)/C60 (52 нм)/АОВ, легированных C60 (5 нм)/Al (100 нм). Устройства были инкапсулированы. Простая структура тестового устройства показала разумную эффективность преобразования около 1,5%. Приборы выдерживали в течение 1300 ч при освещении синим Светодиод с пиковым излучением при 475 нм, плотностью мощности падающего света 10 МВт/см<sup>2</sup>. Устройства, выдержанные под воздействием света, показали сильное и быстрое снижение тока короткого замыкания и коэффициента заполнения после нескольких часов, за которыми последовало почти постоянное изменение этих значений. Контрольные образцы, выдержанные в темноте при комнатной температуре, показали лишь очень незначительные изменения.

Органические полевые транзисторы на основе C60CF2 с повышенной атмосферостойкостью. За последние несколько лет характеристики органических транзисторов улучшились, что сделало их реальными кандидатами для ряда приложений. Органические транзисторы могут найти применение в гибких дисплеях [84], ячейках памяти [85], газовых датчиках [86], смарт-картах [87], недорогих RFID-метках [88] и т.д. Однако существует ряд факторов, препятствующих эффективному использованию ОПТ в приложениях, включая низкую подвижность носителей заряда, большое контактное сопротивление [89], плохую воспроизводимость [90] и стабильность [91,92]. Несмотря на то, что был достигнут значительный прогресс в повышении подвижности с недавними монокристаллическими ОПТ, сообщаящими о значениях подвижности [93], достигающих 16,4 см<sup>2</sup>/(В·с) и контактное сопротивление всего 29 Ом·см [94], вопрос стабильности по-прежнему требует дальнейшего внимания, особенно для полупроводников n-типа. В отличие от материалов с переносом дырок, в которых ряд материалов устойчив на воздухе [95] и обладает отличной подвижностью, продолжается поиск материалов

для переноса электронов, которые не разлагаются под воздействием влаги или кислорода и сравнимы с лучшими показателями для образцов p-типа [96].

В целом, характеристики этих материалов n-типа, хотя и демонстрируют улучшенную стабильность, не так хороши, как у лучших материалов p-типа, что затрудняет разработку новых полевых транзисторов и позволяет извлечь выгоду из их низкого статического энергопотребления [97].

Фуллерен C<sub>60</sub> - один из наиболее эффективных органических полупроводников n-типа [98, 99], но также известно, что он очень быстро деградирует при контакте с воздухом, в основном за счет кислорода и влаги. Кислород и влага быстро сорбируются в решетке C<sub>60</sub>, создавая состояния глубоких ловушек, которые захватывают электроны, что приводит к резкому снижению проводимости [97]. Кислород по существу имеет эффект p-легирования в C<sub>60</sub>, что наблюдается по сдвигу порогового напряжения n-канала в сторону более высоких положительных напряжений [100].

Успех устройств ОПТ на основе C<sub>60</sub> вдохновил на синтез и тестирование большого количества производных C<sub>60</sub>. Из 88 производных фуллерена, рассмотренных [101], ни один из производных фуллерена не имел подвижности выше, чем у обычного фуллерена, и только одно производное фуллерена имело более высокую подвижность. Кроме того, ни одно из органических производных фуллерена не может быть сублимировано для изготовления пленочных устройств без растворителей, что ограничивает технологические методы, которые можно использовать. В некоторых случаях, например, РСВМ (производное соединение фуллерена) разлагается в процессе осаждения [102]. Недавно сообщалось о первом примере ОПТ-устройств n-типа на основе производных фуллерена, изготовленных методом осаждения из паровой фазы, со средней подвижностью электронов [103]. Материал для переноса электронов, 1,9-C<sub>60</sub> (цикло -CF<sub>2</sub>(2-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>)), или фуллерен C<sub>60</sub>, C<sub>60</sub>FHF, можно сублимировать без разложения и при более низкой температуре, чем

исходный фуллерен C<sub>60</sub>. C<sub>60</sub>CF<sub>2</sub> (см. Рис. 12 б) представляет собой производное фуллерена, которое отвечает всем этим требованиям. Ожидается, что фтор, являющийся наиболее электроотрицательным атомом, увеличит сродство к электрону C<sub>60</sub>, что желательно для материалов n-типа [104]. Действительно, недавно было показано, что C<sub>60</sub>CF<sub>2</sub> можно заменить на C<sub>60</sub> в качестве акцептора фуллерена в органических фотоэлектрических устройствах для достижения эффективности преобразования энергии (КПД) 2,27% [105]. C<sub>60</sub>CF<sub>2</sub> имеет сдвиг НСМО уровня 150 мВ по сравнению с C<sub>60</sub> [106] полученный из измерений циклической вольтамперометрии. Сродство к электрону в газовой фазе, измеренное с помощью низкотемпературной фотоэлектронной спектроскопии, составило 2,88 эВ [107], что соответствует диапазону 2,8–3,7 эВ, указанному для материалов, демонстрирующих долговременную стабильность. Самая низкая энергия незанятой молекулярной орбитали (НСМО) из расчетов DFT [108] разумно согласуется со сдвигом НСМО, полученным из измерений вольтамперометрии. В двухслойных эталонных устройствах, в которых отсутствовал поглощающий донорный слой, наблюдался еще больший сдвиг на 330 мВ напряжения холостого хода. Это говорит о том, что существует большая разница в НСМО между C<sub>60</sub> и C<sub>60</sub>CF<sub>2</sub> в твердом состоянии, который будет учитываться в устройствах ОПТ.

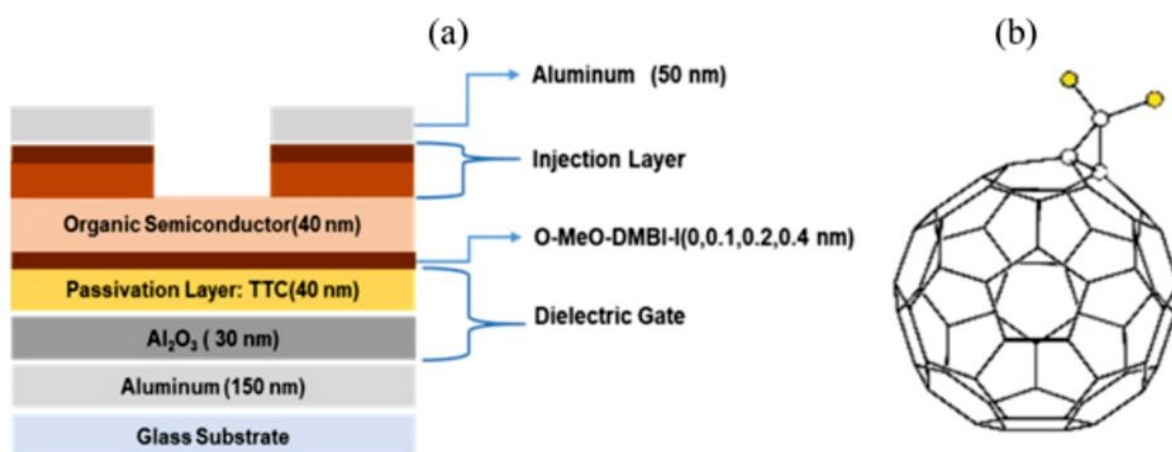


Рисунок 13. (а) Схематическая структура ОПТ, используемых в нашем эксперименте. (б) Структура молекулы C<sub>60</sub>CF<sub>2</sub>.

В этом обзоре исследуются характеристики и стабильность осажденного в вакууме  $C60CF_2$ , используемого в качестве материала для переноса электронов в ОПТ с нижним контактом затвора. Показано, что в ОПТ на основе  $C60CF_2$  достигают средней подвижности электронов. После осаждения алюминия образцы подвергаются электрохимическому анодированию для роста слоя оксида алюминия. А водный раствор лимонной кислоты используется в качестве электролита. Подложки погружены в электролит таким образом, что области затвора полностью погружены. Постоянное смещение тока подводится к подложке у анода [109]. В качестве катода используется платиновый электрод сравнения. По мере роста оксида потенциал между анодом и катодом увеличивается, пока не достигнет установленного максимального значения (напряжение анодирования). Как только это значение достигается, потенциал остается постоянным, а ток анодирования экспоненциально спадает по мере того, как оксид продолжает расти. Толщина оксида контролируется исключительно напряжением анодирования, сообщается о скорости роста около 1,3 нм/В для условий анодирования, использованных в эксперименте [110].

После анодирования подложки загружаются в вакуумную камеру и наносится пассивирующий слой тетратетраоктана толщиной 40 нм, при этом подложка выдерживается при определённой температуре. Далее образцы отжигаются в вакуумной камере в течение 1 часа. Было установлено, что эти условия дают наилучшие характеристики с точки зрения подвижности и гистерезиса. Затем наносится слой органического полупроводника ( $C60CF_2$ , см. Рис. 11 б или С 60), а затем контакты истока и стока. Испытывались два различных типа инжекционных слоев: золото и инжекционный слой n-типа, состоящий из стопки 25 нм слоя  $C60$ , легированного O – MeO-DMBI-I (4 и 8 мас. %) и 2 нм слоя чистого допанта. Поверх инжектируемого материала осаждается алюминий для улучшения боковой проводимости контакта истока и стока.

Всего было обработано 16 образцов, расположенных в массиве 4x4. Из них 3 строки (одна строка с 4 образцами для каждого контакта исток / сток) содержат С60CF2 как органический полупроводник, а одна строка обрабатывается с помощью С60 для сравнения. Вдоль столбцов массива канал транзистора был легирован тонким чистым слоем О-МеО-DMBI-I, который, как известно, обеспечивает хорошо контролируемый эффект легирования без значительного нарушения подвижности носителей заряда в пленках [111].

Каждый образец состоит из 12 транзисторов с 6 различными длинами каналов. Из 192 обработанных значений (16 отсчетов по 12 транзисторам) 162 рабочие точки были включены в анализ. Образцы исключали, если они не показывали модуляции тока, ожидаемой от транзистора, или если была большая утечка затвора.

Все слои нанесены методом термического испарения с базовым давлением  $10^{-7}$  Па и структурированы теневыми масками. Все электрические характеристики выполняются в перчаточном боксе, заполненном сухим азотом, с использованием анализатора параметров Keithley 4200. Испарительная камера и перчаточный бокс производятся фирмой Angstrom Engineering.

Сравнение ОПТ С60 и С60CF2 показывает, что OFET С60CF2 деградируют гораздо медленнее и выдерживают воздействие до 60 часов в окружающем воздухе. Хотя С60CF2 показывает несколько более низкие характеристики по сравнению с С60, С60CF2 является одним из лучших полупроводниковых материалов n-типа с повышенной стабильностью на воздухе [112,113]. Наилучшие характеристики достигаются при использовании слоев с инъекцией из золотого электрода, но дальнейшая оптимизация материалов контактов и условий нанесения может еще больше повысить производительность транзистора.

Органические полевые транзисторы при освещении. В работе [114] сообщается о наблюдении аномального фототока и приводятся характеристики однослойных органических полевых транзисторов С60 при освещении све-

том с разной длиной волны. Характеристики фототока исследовались в зависимости от интенсивности света, длин волн, длин канала, а также при разных электродах. Примечательно, что уменьшение фототока наблюдается только при большой интенсивности света, что свидетельствует о существовании двух механизмов, влияющих на фототок. Более того, было обнаружено, что феноменальные характеристики фототока наблюдаются в устройствах с разными электродами, а также при освещении светом с разной длиной волны. Для этого исследования был изготовлен однослойный органический полевой транзистор для определения характеристик фототока и его отличия от поведения в многослойных устройствах. Поглощение C60 кварцевым стеклом показано на рис. 14.

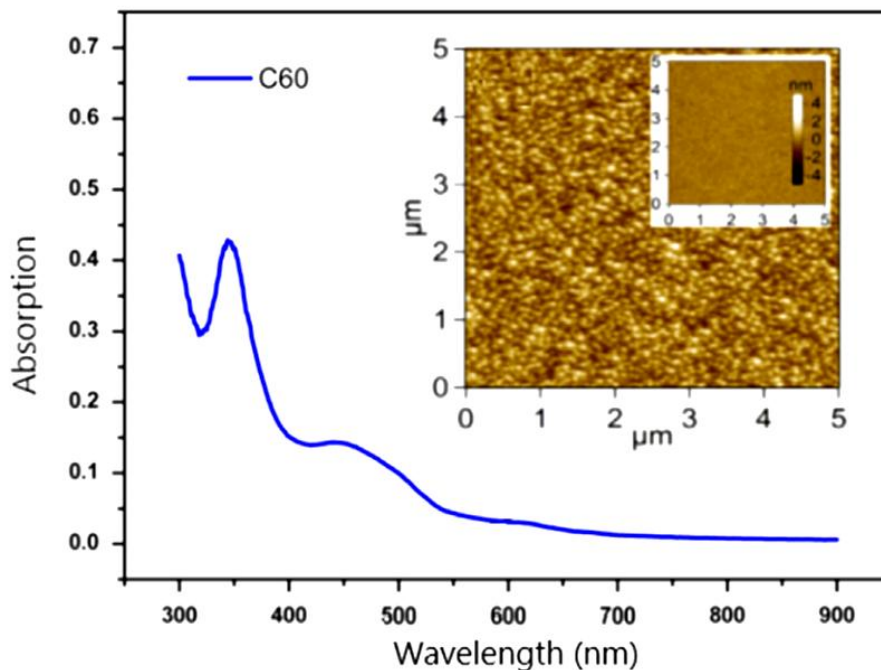


Рисунок 14. Спектр поглощения тонкой пленки C60 (50 нм) на кварцевом стекле. На вставке АСМ 2D-изображения пленок C60, нанесенных на подложки SiO<sub>2</sub>.

Для широкозонной (2,6 эВ) молекулы C60, её оптическое поглощение в основном находится в ультрафиолетовой области [115–116]. Как видно из спектров, имеется пик поглощения при 378 нм и заметное поглощение при



405 нм, что демонстрируют, что С60 имеет основное поглощение в ультрафиолетовой области. Приведенные ниже экспериментальные данные согласуются с положением пиков о пленках С60 в других источниках литературы [117]. Кроме того, изображение АСМ пленки С60, нанесенной на SiO<sub>2</sub> толщиной 50 нм, было измерено для наблюдения качества пленки (см. вставку к рис. 14). Хорошая кристалличность пленки С60, изготовленная в этом эксперименте, наблюдалась из экспериментов по дифракции.

Дифракционные пики на плоскостях кристаллов (3 1 1), (4 2 2), (4 4 0) и (7 3 1) наблюдаются на пленках С60 толщиной 50 нм на SiO<sub>2</sub>. Их соответствующие углы дифракции составляют 20,66°, 30,94°, 35,9° и 51° соответственно. Таким образом, изготовленная пленка С60 является стандартной. Сильное и регулируемое поглощение УФ света С60 открывает возможности для изготовления высококачественных фотодетекторов. На данный момент проводится много исследований фотоприемников и материалов С60, ориентированных на положительные характеристики фототока. Обратные фототоковые характеристики впервые наблюдаются в однослойном С60 ОПТ в работе [118].

Из рис. 15 видно, что ток стока сначала увеличивается, а затем уменьшается. С увеличением интенсивности падающего света увеличивается и достигает максимума, при плотности оптической мощности 1,056 мВт / см<sup>2</sup>. Исследователи проанализировали основные механизмы фототранзисторов в зависимости от различных плотностей мощности падающего света. При освещении с плотностью потока мощности 1,056 мВт/см<sup>2</sup>, фототранзисторы демонстрируют положительный фотоотклик за счет фотогенерированных носителей заряда. Напротив, при плотности оптической мощности 1.056 мВт/см<sup>2</sup> - 28,616 мВт/см<sup>2</sup>, интересно отметить, фототранзисторы показывают отрицательный отклик. Итак, нельзя отрицать, что существуют два механизма, влияющих на фототок, один из которых уменьшает фототок, а другой увеличивает фототок.

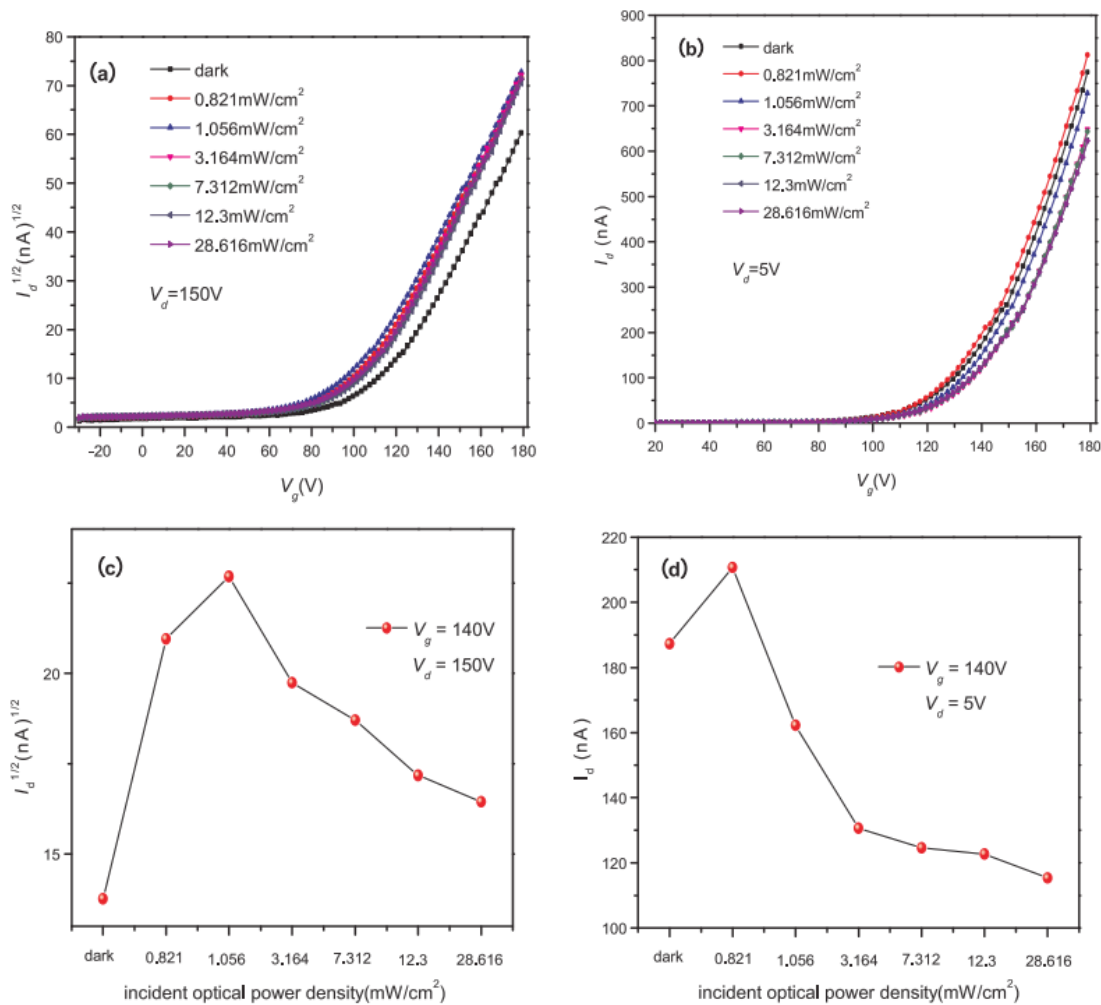


Рисунок 15. Передаточные характеристики однослойного Sb0. (а) характеристики в области насыщения ( $V_d = 150$  В) до 405 нм лазерное освещение с различной мощностью излучения и (б) находится в линейной области ( $V_d = 5$  В). (с) Фоточувствительные характеристики при  $V_d = 150$  В и  $V_g = 140$  В. (д) Фоточувствительные характеристики при  $V_d = 150$  В и  $V_g = 5$  В

При слабой оптической удельной мощности (до 1,056 мВт/см<sup>2</sup>), скорость увеличения фототока с ростом интенсивности света очень высока из-за низкой плотности оптических носителей, занимающих только мелкие ловушки, и небольшой плотности захваченного заряда [119]. В результате устройства демонстрируют положительный фотоотклик. Однако скорость увеличения фототока с увеличением интенсивности света будет влиять на рост интенсивности света, потому что плотность фотоносителей заряда увеличивается с

увеличением интенсивности света, а глубокие ловушки заняты, что приводит к ограниченной проводимости захваченного заряда [120–121].

ОПТ на основе производных фуллерена 60 РСВМ и 70 РСВМ. Здесь сообщается о высокоподвижных n-канальных ОПТ на основе двух довольно известных производных фуллерена, а именно метилового эфира (6,6) -фенил-С61- масляной кислоты (60 РСВМ) и Метилвый эфир (6,6) -фенил-С71-масляной кислоты (70 РСВМ). Обе молекулы растворимы в различных органических растворителях и, следовательно, подходят для обработки растворов. Транспортные характеристики двух молекул оцениваются в архитектурах транзисторов с верхними контактами и нижним затвором с использованием подходящего полимерного диэлектрика для затвора и электродов источника / стока (S/D) с низкой работой выхода. Несмотря на различия в электронной структуре двух метанофуллеренов, их электронная подвижность примерно одинакова с максимальными значениями в диапазоне 0,1–0,21 см<sup>2</sup>/Вс. Это одни из самых высоких показателей подвижности электронов, о которых известно на сегодняшний день для ОПТ на основе органических полупроводников, обрабатываемых в растворе.

Транзисторы с верхними контактами и нижним затвором были изготовлены на стеклянных подложках, покрытых слоем оксида индия и олова (ITO) (120 нм), действующим как электрод затвора. Закупленный дивинилтетраметилдисиоксан-бис (бензоциклобутен) (BCB) отливали центрифугированием (2000 об / мин, комнатная температура), на верхней части подложки из кварца со слоем ITO в качестве подзатворного диэлектрика. Затем слой мономера BCB отверждали (сшивали) при 280°C в атмосфере N<sub>2</sub> в течение шестнадцати часов с образованием полимерной сетки [122]. Химическая модификация мономера BCB переходила в полимерную сетку при нагревании показана на рисунке 16. Затем пленки 60 РСВМ и 70 РСВМ (Solenne BV) были отлиты центрифугированием непосредственно из растворов хлорбензола (10 мг / мл мас. %) при комнатной температуре в атмосфере N<sub>2</sub>.

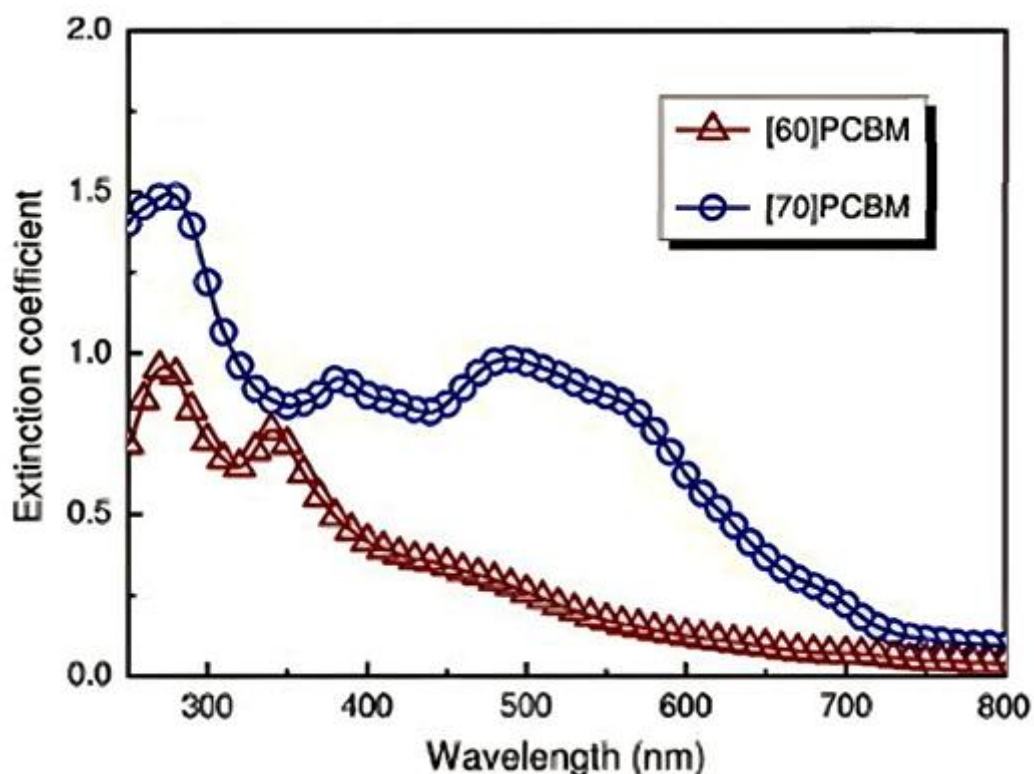


Рисунок 16. УФ спектры поглощения 60 PCBM и 70 PCBM.

В конце двухслойные верхние контактные электроды, состоящие из Ca/Al (20 нм / 40 нм, соответственно), были испарены в высоком вакууме ( $10^{-6}$  Па) через теньевую маску. Длина канала (L) и ширина (W) транзисторов составляли 60 мкм и 1–1,5 мм. Электрические измерения были выполнены при комнатной температуре в атмосфере  $N_2$  с использованием анализатора параметров полупроводников HP4156C.

На рис. 16 показан спектр поглощения в УФ-видимой области пленок 60 PCBM и 70 PCBM, нанесенных методом центрифугирования на кварцевые подложки. Как видно, начало поглощения одинаково для обеих молекул, при этом 70 PCBM показывает более высокий коэффициент поглощения. Это наблюдение согласуется с более ранними измерениями, полученными из растворов [128]. Объединив оптические данные рис.16 с электрохимическими измерениями, о которых сообщалось ранее [129], и приняв энергию связи эк-

ситона 0,3–0,4 эВ, можно получить приблизительные значения для нижней незанятой молекулярной орбитали (НСМО) и более высокой занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Данные были рассчитаны с получением НСМО в диапазоне 3,5–3,8 эВ и ВЗМО в диапазоне 5,7–6,1 эВ. Высокое сродство к электрону этих двух соединений делает их подходящими для использования в n-канальных ОПТ, поскольку должна быть возможна инжекция электронов из S / D-электродов с низкой работой выхода в НСМО. Действительно, более ранние работы авторов [130], [131] и других авторов [132],[133] продемонстрировали работу транзисторов и схем с хорошими рабочими характеристиками. Отметим, что подавляющее большинство этих исследований было сосредоточено на 60 РСВМ транзисторах из-за доступности 60 РСВМ, тогда как сообщений о 70 РСВМ ОПТ очень мало [134].

Для дальнейшего изучения и сравнения характеристик транспорта электронов двух метанофуллеренов при изготовлении ОПТ, использовали структуру устройства. Сначала обсудим рабочие характеристики ОПТ 60 РСВМ с  $L = 60$  мкм и  $W=1$  мм. Изменение тока стока ( $I_D$ ) в зависимости от смещения затвора ( $V_G$ ), измеренное при различных напряжениях стока ( $V_D$ ). Передаточная характеристика, измеренная при  $V_D = 5$ В, соответствует линейному режиму работы, а кривая, измеренная при  $V_D=80$ В, относится к режиму насыщения. Как можно видеть, работа транзистора демонстрирует незначительный гистерезис с максимальной расчетной подвижностью электронов порядка  $0,21 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Кроме того, отношение тока включения / выключения относительно высокое ( $> 104$ ), а пороговое напряжение ( $V_{TH}$ ), рассчитанное зависимости от графика  $V_G$ , примерно 7 В. Следует отметить, что полученная здесь подвижность электронов является одним из самых высоких значений, сообщенных на сегодняшний день для растворимого производного фуллерена [134],[135],[136], и примерно в 20–30 раз ниже, чем лучшие значения сообщаются для напыленных пленок C60 [137], [138].

Передаточные характеристики 60 РСВМ-транзистора ( $L = 60$  мкм,  $W = 1$  мм), использующего архитектуру с нижним затвором и верхним контактом.  
(d) Выходные характеристики, полученные от того же транзистора 60 РСВМ.

Более ранние исследования ОПТ С70 [139,140], а также 70 РСВМ ОПТ [141] сообщалось о более низкой подвижности электронов, чем значения, полученные для транзисторов на основе С60 [142] и его производных [143,144].

Эти результаты объяснялись разницей в электронной структуре двух фуллеренов [145]. Чтобы проверить, подходит ли эта интерпретация для оптимизированных архитектур транзисторов, были изготовлены 70 РСВМ печатные платы ОПТ с использованием структуры устройства, показанной на рис.11). Типовой набор передаточных и выходных характеристик представлен на рис.17. Хорошие характеристики переноса электронов очевидны при омическом контакте и подвижности электронов, измеренной в насыщении,  $\sim 0,1$  см<sup>2</sup>/В·с. Это высокое значение, которое сильно отличается от подвижности электронов 60 РСВМ. Для большего понимания были проведены обширные контрольные эксперименты, в которых транзисторы 60 РСВМ и 70 РСВМ были изготовлены параллельно одинаковым образом. Во всех экспериментах не было выявлено каких-либо значимых и воспроизводимых различий в подвижностях электронов, полученных из двух производных. Одним из возможных объяснений этого наблюдения является то, что, хотя подвижность электронов С60 выше, растворимость 70 РСВМ (40 мг/мл, хлорбензол) намного выше, чем 60 РСВМ (25 мг / мл, хлорбензол). Следствием этого может быть то, что 70 РСВМ образует лучшую границу раздела с диэлектрическим слоем, что приводит к повышенной подвижности. Кроме того, было исследовано влияние растворимости материала на морфологию пленок.

Таким образом, было продемонстрировано, что n-канальные ОПТ на основе производных фуллерена 60 РСВМ и 70 РСВМ имеют максимальную подвижность электронов 0,1–0,21 см<sup>2</sup>/В·с. Это первое исследование, в котором обнаружено, что два метанофуллерена демонстрируют схожую подвиж-

ность электронов. Настоящие результаты важны не только для использования этих молекул в органической электронике, но и для их применения в органической фотовольтаике, где 60 PCBM до сих пор является наиболее используемым электроноакцепторным соединением.

Фотопереключаемые органические полевые транзисторы и элементы памяти, содержащие межфазный фотохромный слой. Элементы оптической памяти на основе фотоотключаемых органических полевых транзисторов были разработаны с использованием межфазного слоя фотохромных молекул спироказина, расположенных между слоями полупроводника и диэлектрика. Оптическое и электрическое программирование разработанных устройств приводит к множеству дискретных состояний, демонстрирующих резко отличающиеся электрические характеристики ( $V_{TH}$ ,  $I_{DS}$ ) и улучшенную стабильность [147].

Различные фотохромные молекулы, подвергающиеся легкому фотопереключению между двумя стабильными изомерными формами, привлекают значительное внимание как многообещающее семейство материалов для органической электроники [148]. В частности, они применяются при разработке устройств памяти. В ряде докладов описываются конфигурации ячеек памяти диодного типа, содержащие фотохромные материалы в активном слое, зажатом между двумя электродами. Изомеризация фотохромного компонента под действием света приводит к образованию биполярных ловушек, влияющих на перенос зарядов через устройство. Также, фотохромные молекулы, расположенные на границе раздела между полупроводниковым слоем и одним из электродов, позволяют контролировать инжекцию заряда в диодном устройстве.

Согласно одной из предложенных концепций, фотохромное соединение вводится как так называемая легирующая добавка в полупроводниковый слой полевых транзисторов [149]. Однако такая модификация приводит к захвату заряда в полупроводниковом слое, который в некоторой степени влия-

ет на электрические характеристики ОПТ. В то же время лучшие устройства этого типа показали ток утечки модуляции около 80–95% от номинального (темного) значения тока  $I_{DS}$ . Оценочные коэффициенты переключения ( $k_{sw} = I_{DS}$  (состояние 1) /  $I_{DS}$  (состояние 2)) для 5–18 сопоставимы с характеристиками, достигнутыми в устройствах памяти диодного типа. В качестве альтернативы, тонкие слои (или даже монослои) фотохромных молекул помещаются под электроды истока и / или стока для управления инжекцией заряда в ОПТ. Наиболее достижимые коэффициенты переключения 2–3 были ниже по сравнению с результатами, полученными с использованием ранее описанного подхода.



Рисунок 17. Архитектура разработанных фотопереключаемых ОПТ.

Спироксазин претерпевает обратимую изомеризацию при одновременном воздействии света и электрического поля (напряжение программирования  $V_p$ )

Известно, что самая высокая плотность носителей заряда при работе ОПТ протекает в нескольких молекулярных слоях полупроводника, смежных с диэлектриком [150]. Следовательно, наиболее многообещающий подход к созданию фотопереключаемых ОПТ заключается в размещении фотохромного соединения на границе раздела между диэлектриком и полупроводником. Изомеризация фотохромных молекул существенно меняет диэлектрическую



проницаемость гибридного диэлектрика и емкость устройства, регулируя, таким образом, перенос заряда в канале ОПТ (рис. 17). Однако достигнутые коэффициенты переключения также были невысокими ( $k_{sw} = 0,3-10$ ) [151].

Здесь описывается низковольтные фотопереключаемые ОПТ, демонстрирующие два или много устойчивых дискретных состояний, характеризующиеся коэффициентами переключения  $k_{sw} > 1000$  [152]. Архитектура этих устройств схематически показана на рис. 18.

Для создания таких устройств алюминиевые затворные электроды сначала подвергают электрохимической пассивации для того, чтобы вырастить тонкие диэлектрические слои  $AlOx$ . Затем фотоактивный слой спироксазина осаждают методом центрифугирования из раствора в толуоле. Фуллерен  $C_{60}$ , применяемый в этой работе в качестве полупроводника n-типа, осаждали сублимацией в вакууме [152]. Наконец, серебряные электроды истока и стока испарялись, образуя транзисторный канал с  $W = 1$  мм и  $l = 60$  мм.

Известно, что спироксазин ( $SpOx$ ) подвергается фотоизомеризации к открытой цвиттерионной форме при освещении в растворе с УФ или фиолетовым светом. Обратная изомеризация происходит, когда система освещена видимым светом. Могут возникнуть очень похожие процессы также в фотохромных тонких пленках, включенных в структуру ОПТ. Действительно, освещение двухслойных пленок  $C_{60}-SpOx$  фиолетовым светом ( $\lambda = 405$  нм) способствует образованию цвиттерионной формы, отсюда следует, что интенсивность полосы поглощения 520-660 нм. В то же время, освещение пленок зеленым светом (532 нм) приводит к уменьшению интенсивности этой полосы, что свидетельствует о том, что цвиттерионную форму превращают обратно в нейтральный изомер согласно этим условиям (рис. 18).

Примечательно, что освещение ОПТ при смещении нуля фиолетовым или зеленым светом приводит к очень незначительным фотопереключениям. Весьма вероятно, что спироксазин не подвергается фотоизомеризации на границе раздела с полупроводником  $C_{60}$ , который отвечает за транспорт за-

рядов в канале транзистора. Ситуация резко меняется, когда фиолетовый свет применяется одновременно с электрическим смещением между истоком и затвором устройства. На рис.19b показан сильный эффект фотопереключения который полностью воспроизводился приблизительно в 50 исследованных ОПТ. Время переключения может быть установлено между 10 и 500 мс в зависимости от желаемого коэффициента переключения (более длительное время приводит к более высоким значениям  $k_{sw}$ ) [153].

Другой поразительной находкой было то, что применение фиолетового (405 нм), синего (460 нм), зеленого (532 нм) или красного (650 нм) света вместе с  $V_p$  вызвали очень похожие программные эффекты.

На рисунке 18 показано, что пороговое напряжение ОПТ ( $V_{TH}$ ) зависит почти линейно от напряжения смещения  $V_p$  независимо от длины волны света, который был применен на этапе программирования [154,155,156]. Однако наблюдаемый транзистор имеют четкую фотоиндуцированную природу, поскольку применение электрического поля (смещение  $V_p$ ) в отсутствие света показывает очень незначительное влияние на пороговое напряжение (рис. 18).

Совершенно очевидно, что наблюдаемое поведение программирования фотопереключаемого ОПТ не могут быть достигнуты с помощью классической прямой и обратной фотоизомеризации спиноксазина. Возможно, что фотоиндуцированное разделение заряда между спиноксазином (донор электронов) и фуллерен (электронный акцептор) облегчает изомеризацию  $SpOx$  и изменение электрических характеристик транзистора [157-158]. Однако реализация этого метода не была осуществлена с помощью спектроскопии светиндуцированного электронного спинового резонанса (LESR) ( $T = 100^{\circ}K$ ) [159], которая не выявила никаких состояний разделенного заряда в композициях  $SpOx-C60$ .

Также, изомеризация молекул  $SpOx$  в земле или возбужденное состояние может быть вызвано инъекцией зарядов из истока транзистора. Ранее со-

общалось об аналогичном поведении фотохромных диарилетенов. Чтобы проверить эту гипотезу, были изготовлены диодные устройства, содержащие чистый спирооксазин (ITO-SpOx-Ag) и его стек с C60 (ITO-SpOx-C60-Ag) [160,161,162].

Поведение этих систем было изучено путем применения электрического смещения и/или световых импульсов к диодам [163], а затем измерение их коэффициента отражения спектра. Действительно, было показано, что положительное электрическое смещение, примененное вместе с импульсом света к диоду ITO-SpOx-Ag увеличивает концентрацию цвиттерионной формы SpOx в пленках. Напротив, применение отрицательного смещения сдвигает равновесие к нейтральному SpOx-изомеру. Обратите внимание, что диоды ITO-C60-Ag не показали изменений спектральных характеристик в этих условиях.

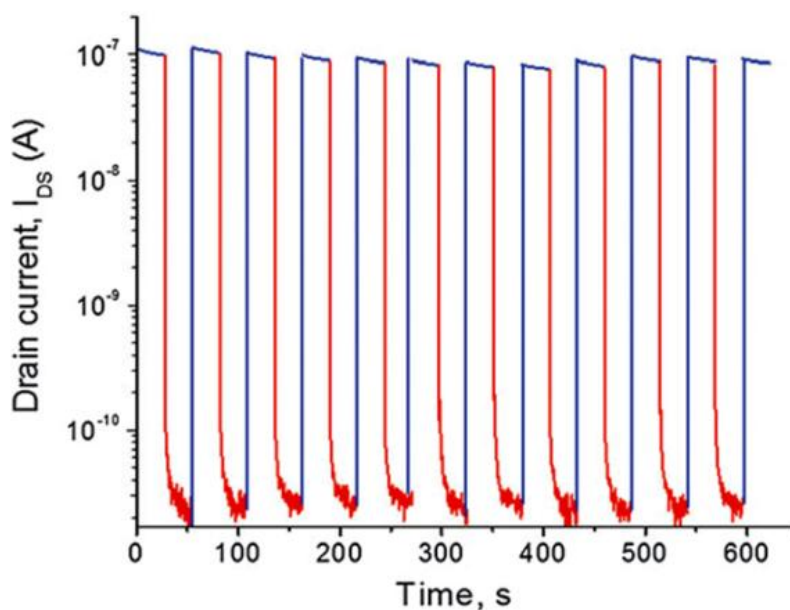


Рисунок 18. Передаточные характеристики ОПТ, переключаемые между двумя произвольными выбранными состояниями сохраняемые характеристики устройства в состоянии «включено» и «выключено»

Применяя положительное электрическое смещение (+2 В) и свет (405 нм) к двухслойным диодам ITO-SpOx-C60<sub>0</sub>-Ag, в основном происходит, обесцвечивание полосы 630-860 нм [164-165]. Эта полоса снова появилась с

той же интенсивностью, когда были применены отрицательное смещение и свет. Наблюдаемое оптическое переключение системы было полностью обратимо и могло повторяться много раз.

Происхождение полосы 630-860 нм особенно интересно [166]. Скорее всего, это сигнатура переноса заряда (СТ) состояний, образованных на границе между слоями  $\text{SpOx}$  и  $\text{C60}$ . Эта широкая полоса появилась также в спектрах поглощения  $\text{SpOx-C60}$  [167]. Необходимо отметить, что другие известные комплексы СТ на основе фуллеренов показывают сходные низкоинтенсивные широкие полосы в спектрах поглощения [168]. Полученные результаты показали, что одновременное применение электрического смещения и света могут регулировать не только изомеризацию  $\text{SpOx}$ , но также и формирование состояний СТ на интерфейсе  $\text{SpOx/C60}$ . Последний процесс, как представляется, вносит наибольший вклад в фотопереключение ОПТ [169-170]. Этот метод также объясняет, почему использование фиолетового [171], синего, зеленого или красного света индуцирует такие же эффекты программирования устройства [172,173,174].

Учитывая потенциальные многобитовые приложения памяти разработанных устройств, особое внимание должно уделяться их стабильности и надежности, а также достижимые коэффициенты тока для "on" и "off". На рис.15а показано, что устройства могут переключаться много раз между любыми двумя произвольными выбранными состояниями с высокой точностью. В устройстве не наблюдалось заметного ухудшения характеристик [175], когда они периодически измерялись внутри азотной коробки около 300 раз в течение 1 года. На рисунке 18 показаны десять вручную записанных цикла «write-read-erase», которые демонстрируют заметную воспроизводимость и устойчивость к циклированию устройств.

Характеристики удержания, представленные на рисунке 18, также подтверждают возможность применения разработанных фотопереключаемых ОПТ как элементов памяти [176-177].

Следует также отметить, что соотношение между токами стока устройства в состояниях «включено» и «выключено» (коэффициент переключения) обычно составляет от  $10^3$  до  $10^4$ , что примерно на два-три порядка выше по сравнению с ранее сообщенными значениями для фотопереключаемых ОПТ, содержащих фотохромные материалы. Устройства, представленные в этой работе, также демонстрируют более высокие скорости переключения.

### **1.5. Выводы к главе I.**

В рамках проводимого обзора литературы можно сказать что полианилины, фуллерены C<sub>60</sub> и их производные могут обладать физическими свойствами варьирующимися в широких диапазонах. Так же в обзоре рассмотрены методы и технология получения тонких пленок так как это является актуальной задачей в современной органической электронике с точки зрения фундаментальной науки, так и с точки зрения практических применений, так же важна подготовка подложек для нанесения образцов.

В обзоре рассмотрено создание экспериментальных образцов датчиков относительной влажности воздуха в виде тонкопленочных резистивных и транзисторных структур на основе производных ПАНИ и фуллеренов. Например были исследованы влажочувствительные свойства полианилиновых пленок, нанесенных методом центрифугирования. Емкостные и импедансные свойства образцов были оценены в диапазоне 36–90% относительной влажности. Было замечено, что емкость датчика увеличивается, а импеданс уменьшается с увеличением относительной влажности. Также было обнаружено, что отжиг в печи увеличивает чувствительность датчиков к влажности в два раза.

Экспериментально показано, что на основе пленочных структур, состоящих из фуллеренов и их производных, возможно создание органических фототранзисторов. Представленные характеристики фототранзисторов, которые подтверждают возможность применения разработанных фотопереключаемых ОПТ как элементов памяти.

## ГЛАВА II. Получение тонких пленок из полианилинов и фуллеренов

### 2.1. Полианилины, фуллерены и их производные

Главными объектами исследований в работе стали полимеры класса полианилинов, фуллеренов и их производные (рис. 19).

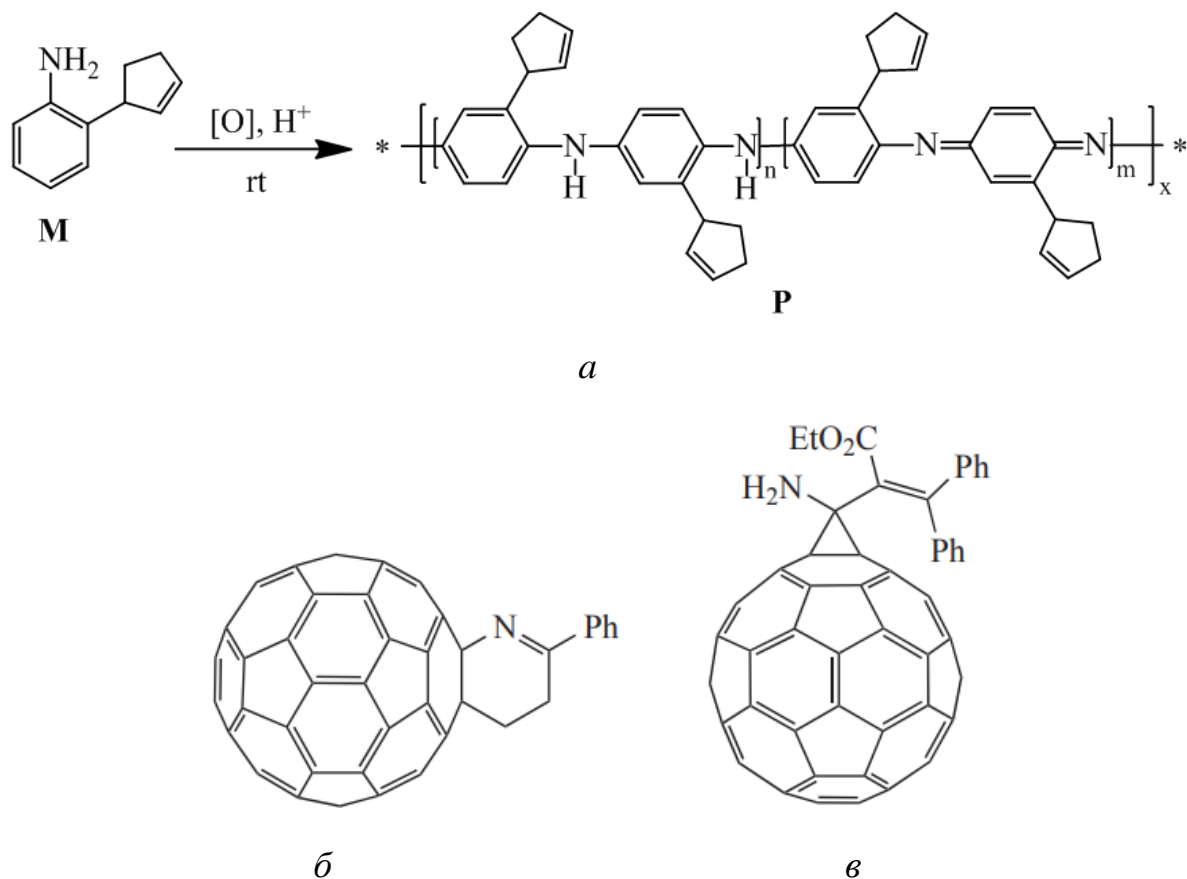


Рисунок 19. Структурные формулы поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина (а), аминометано-фуллеренов (б), 2 -тетрагидропиридино-фуллерен (в)

В качестве объектов исследования в настоящей работе выступили тонкие пленки С60, а также их производные: аминометано-фуллеренов, 2 -тетрагидропиридино-фуллерен и производная ПАНИ: поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина.

Для получения поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина (Р) был использован метод окислительной полимеризации. Для проведения реакции был использован раствор персульфата аммония в соляной кислоте (0.2 М) (рис. 21а). Экзотермическая реакция между указанными веществами наблюдалась в течение суток. Под воздействием реакции раствор изменил свою окраску. Было отмечено выпадение осадка. Цвет осадка – черно-коричневый, а его форма – протонированная эмеральдиновая.

Для удаления побочных продуктов синтеза использовался метод промывания дистиллированной водой. Затем полученный фильтрат был высушен в вакуумной среде при комнатной температуре.

Синтез аминметано-фуллеренов и 2-тетрагидропиридино-фуллеренов проводился в Институте нефтехимии и катализа РАН, где был разработан новый метод синтеза для получения N-замещенных аминметано-фуллеренов и тетрагидропиридино-фуллеренов с использованием реакции между C<sub>60</sub> и изонитрилами.

## **2.2. Изготовление многослойных пленочных структур**

Для решения обозначенной задачи был использован ряд методов. Так, для создания полимерной пленки на образце использовался метод вакуумного напыления. Полимерная пленка была нанесена с помощью ячейки Кнудсена. Для покрытия металлических электродов был использован метод вакуумного термодиффузионного осаждения. Для растворимых форм полимеров был использован метод центрифугирования

### **2.2.1. Нанесение электродов на полимерную пленку**

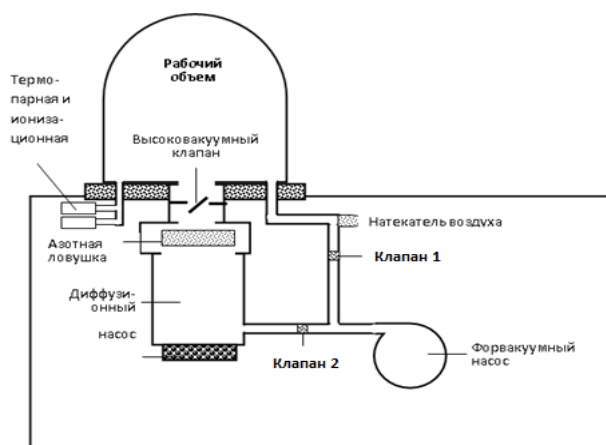
При нанесении на исследуемый образец электродов использовался метод вакуумного термического напыления. В этих целях был использован специальный аппарат – вакуумный универсальный пост ВУП – 5 (рис. 20а).

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.



а

б



в

Рисунок 20. Вакуумный универсальный пост (ВУП – 5) (а) и рабочая камера, где находятся образцы, приготовленные к напылению алюминиевых электродов (б) Схема вакуумной системы поста ВУП-5(в)

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.

### 2.2.2. Метод центрифугирования

При конструировании отдельных пленочных образцов был использован метод центрифугирования. В этих целях был использован специальный аппарат – центрифуга CM-6M (рис. 22). Скорость данной центрифуги 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  $100^{\circ}\text{C}$ .



Рисунок 22. (а) Центрифуга CM-6M и (б) образец до вращения подложки с добавлением раствора полимера

### 2.2.3. Метод вакуумного напыления из ячейки Кнудсена

Метод вакуумного осаждения из эффузионной ячейки Кнудсена использовался в целях создания тонкой пленки из фуллерен содержащих мономеров. Для этого был использован – вакуумный универсальный пост ВУП – 5. Вакуумная установка используется следующим образом: в рабочую камеру на специальный держатель помещается подложка и ячейка Кнудсена (рис. 23). Затем из рабочей камеры откачивается воздух специальными насосами: форвакуумным и диффузионным. Предельный показатель остаточного давления в рабочей камере не должен превышать  $10^{-3}$  Па. Метод вакуумного осаждения из ячейки.

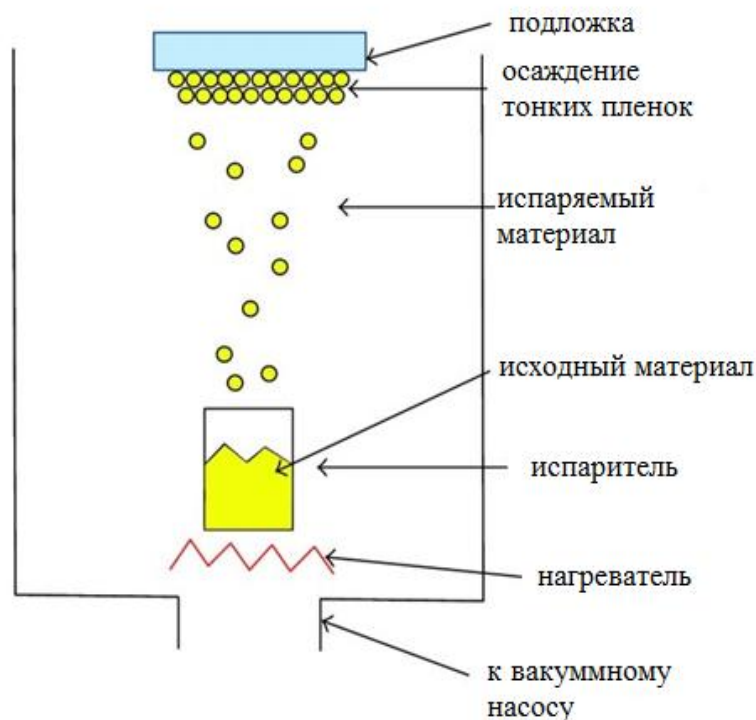


Рисунок 23. Осаждения из эффузионной ячейки Кнудсена

Осажденная пленка была равномерно распределена по поверхности. Для достижения обозначенного показателя использовался специальный температурный режим, диапазон которого достигал пределов от 500 до 550 К.

Для установления контроля за толщиной нанесения тонких полимерных пленок была использована микроскоп АСМ («Наноскан 3D»), создающая изображения (рис. 24).

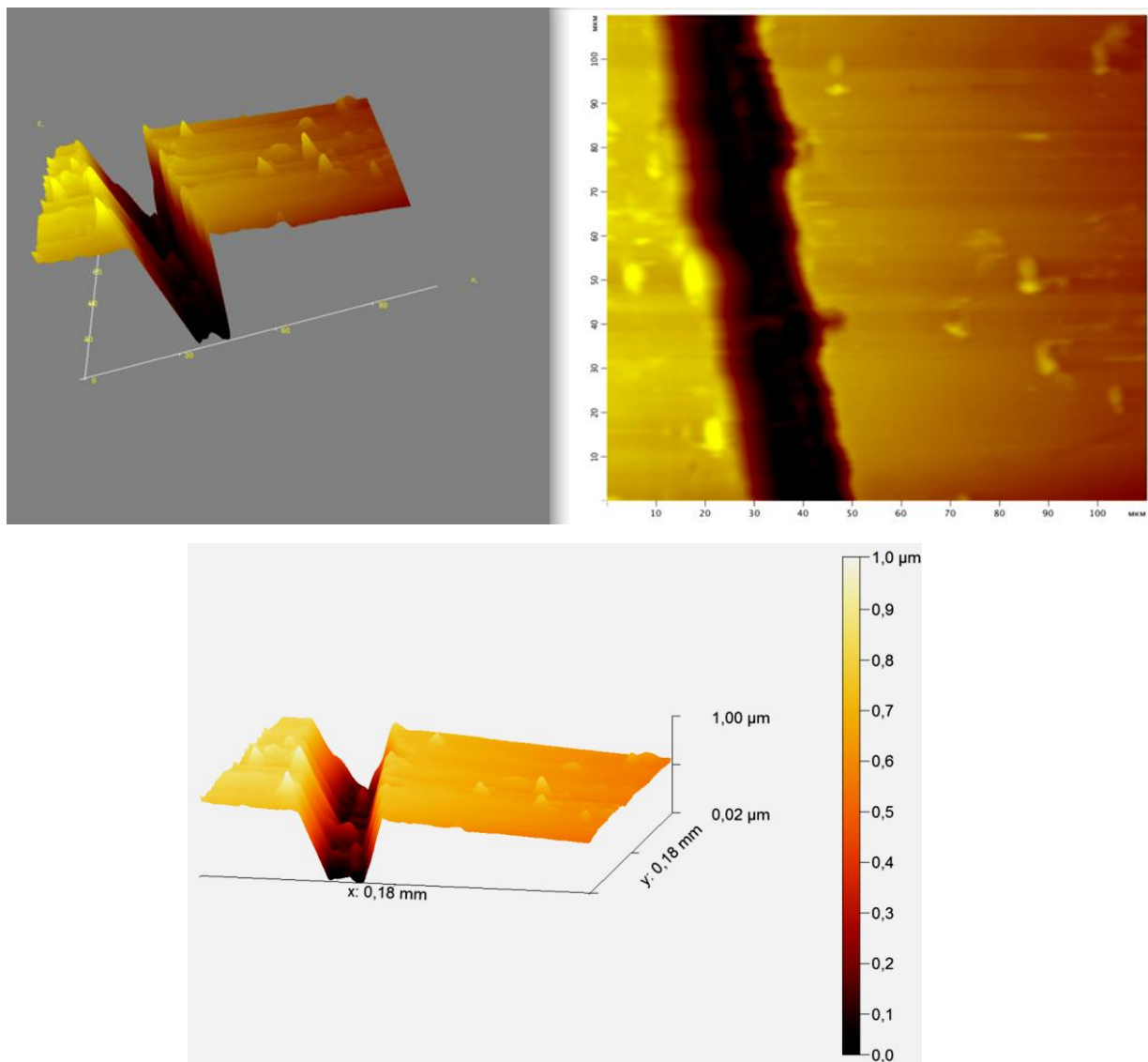


Рисунок 24. Толщина ПАНИ

В свою очередь, при определении температуры самого образца учитывались изменения рабочего тока нагревателя на основе нихромовой проволоки (рис. 25). В этих целях использовались специальные приборы: мультиметры (Tektronix DMM4020), вольтметр (В7-21), а также источники тока (БП 5-10 и НУ3003).



Рисунок 25. Приставка для нагревания

Мультиметром Tektronix DMM4020 измеряли напряжение на образцах. Изменением рабочего тока нагревателя на основе нихромовой проволоки определяли температуру образца. Для измерения температуры применялась штатная термопара цифрового мультиметра APPA-107N. БП 5-10 и НУ3003 были использованы в качестве источников тока. универсальным вольтметром В7-21 определялся ток через образец.

#### **2.2.4. Методика получения транзистора и сенсоров**

На рис. 26 изображена структура фототранзистора. Стекло с омическим контактом ITO было использовано в качестве подложки, выполнившей роль затвора. Методом термического распыления в вакууме из ячейки Кнудсена сверху на образец была нанесена пленка полианилина. Аналогичный метод использовался и при нанесении слоя фотохромного органического соединения спиропиран , 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 (рис. 27 а) по схеме, приведенной на рисунке 27 б.

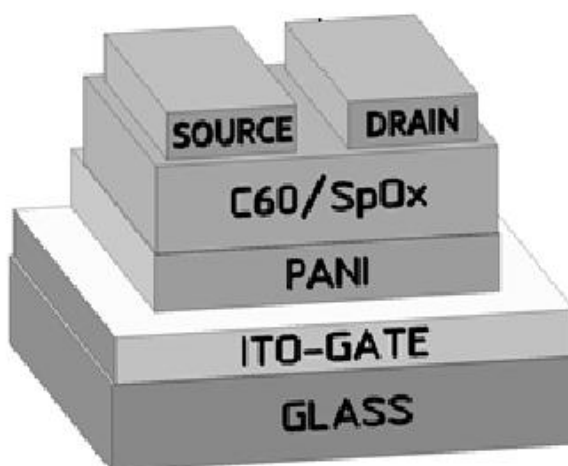
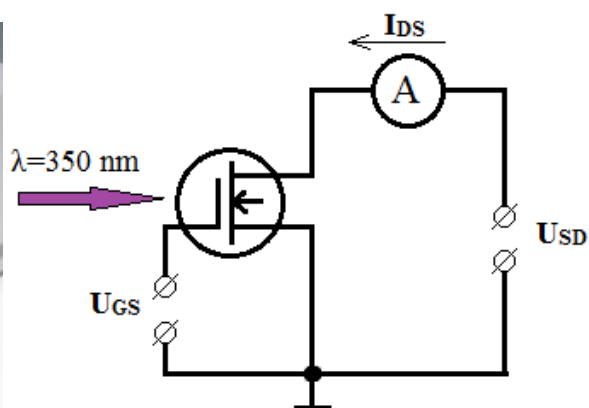


Рис.26 Структура фототранзистора



а



б

Рисунок 27. а) Прибор Hamamatsu L10211, длина волны выходного света: 350 нм; б) схема для измерения вольтамперных характеристик

Для получения сенсоров, использовалось стекло с нанесенными алюминиевыми электродами. Изменение толщины наносимой пленки осуществля-

лось с помощью установки ВУП -5. Теневая маска была использована для оставления зазоров на создаваемом образце. На рисунках 28,29 приведены структурные схемы датчиков резистивного и транзисторного типа.

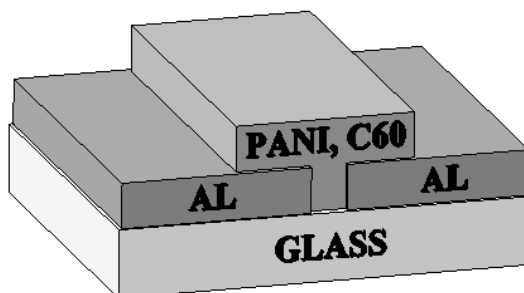


Рисунок 28. Структурная схема резистивного датчика

Благодаря используемому методу удалось получить разные по своей чувствительности группы датчиков. Так, для одних образцов была установлена ширина зазора в размере 200 мкм. Пленка полианилина на такие образцы наносилась методом центрифугирования. После формирования слой пленки был обожжен в течение 20-25 мин при температуре до 150 °С.

Пленка фуллерена на других датчиках была получена методом термического испарения. В этих целях была использована ячейка Кнудсена, с помощью которой были созданы условия для протекания реакции в бескислородной среде. Рассматриваемые процессы проводились при температуре 400-650 К.

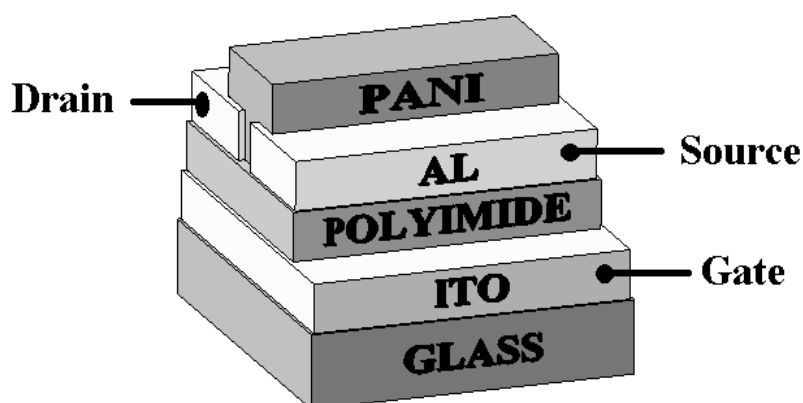


Рисунок 29. Структурная схема транзисторного датчика

### 2.3. Измерение характеристик сенсоров влажности воздуха

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

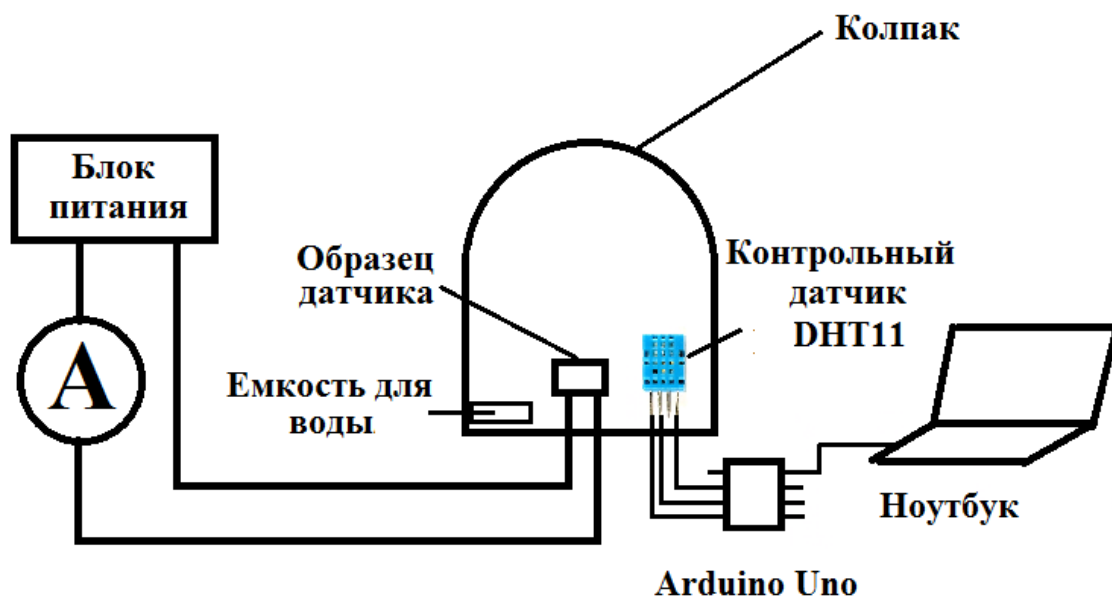


Рисунок 30. Установка для измерения влажности

Образец датчика влажности помещался 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 испытываемые 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 NY3005D-2, мульти-

метр DMM4020 в качестве амперметра, программируемый контроллер Arduino Uno, ноутбук, датчик DHT-11 (рис. 30).

## 2.4. Погрешности измерений

Для точного установления толщины пленки был использован атомно-силовой микроскоп. В результате проведенных экспериментов была установлена погрешность в пределах 4%.

При исследовании вольтамперных характеристик погрешность при измерении напряжений - 1%, а при измерении тока составила 2%. Измерения температуры проводились с погрешностью 3%.

Погрешность при установлении величины относительной влажности воздуха с помощью электронного гигрометра составила 2%.

## ГЛАВА III. ТРАНСПОРТ ЗАРЯДА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОИАНИЛИНА И ФУЛЛЕРЕНОВ

### 3.1. Исследование электрофизических свойств поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина

При изучении изменении температуры в полимере может быть выявлено являются ли транспорт заряда активационным процессом или в полимере имеются наличие свободных носителей.

Так, нами измерены зависимости проводимости от температуры сформированных из синтезированного полимера пленок.

Температурные измерения проводимости плёнок  $G$  в интервале 300 – 450 К дало увидеть, что зависимость  $G$  от обратной температуры  $T$  имеет экспоненциальный характер:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) \quad (5)$$



Полученные результаты были отражены в координатной плоскости  $\ln G$  –  $1000/T$  (рис. 31).

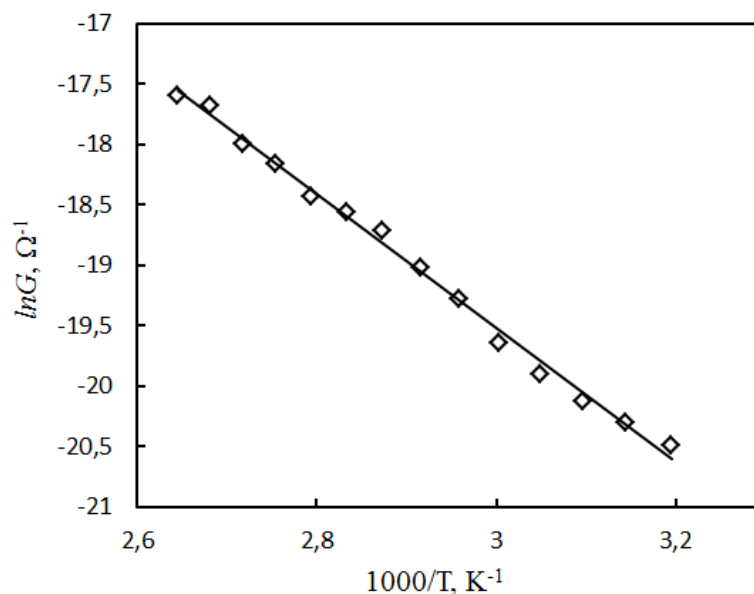


Рисунок 31. Зависимость проводимости и логарифма величины  $I/T^2$  от обратной температуры для пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина (P)

Величину  $\Delta E$ , по данной формуле можно интерпретировать как расстояния между ВЗМО и НСМО. Расчет по приведенной зависимости показывает, что этот интервал составляет величину 0,96 эВ.

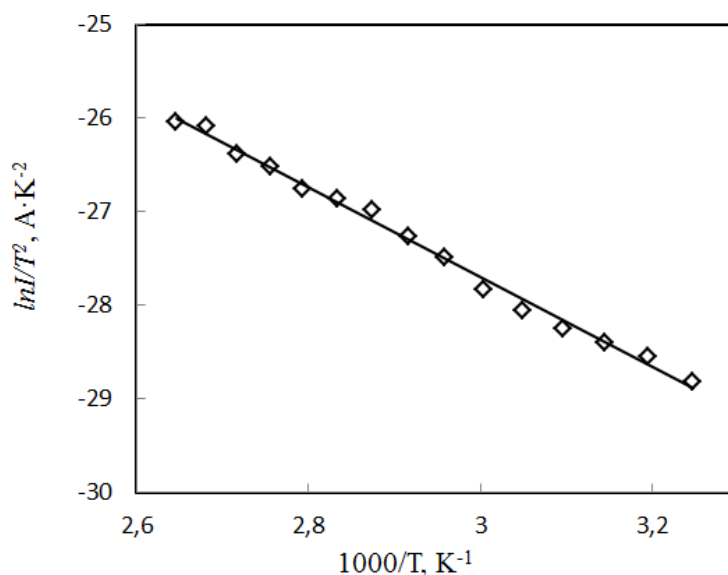


Рисунок 32. Зависимость логарифма величины  $I/T^2$  от обратной температуры для пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина(P)

Чтобы понять, каким образом осуществляется транспорт заряда через границу металл – полимер, были перестроены температурные корреляции с проводимостью в координатах Шоттки (рис. 32) в соответствии с формулой:

$$J = A^* \times T^2 \exp \left[ \frac{-e(\varphi_B - \sqrt{eF/4\pi\epsilon\epsilon_0})}{kT} \right], \quad (6)$$

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

Аналогичный вывод может быть сделан при построении графика  $I/T^2$  от обратной температуры. Согласно формуле (6), тангенс угла наклона прямых участков пропорционален высоте барьера Шоттки  $\varphi_B$ .

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. Установление такого показателя направлено на определение особенностей надбарьерного переноса заряда между металлом и полимером.

На основе формулы (6) можно установить величину тока, который про-

ходит 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 косвенно свидетельствует о справедливости надбарьерного переноса зарядов согласно модели Шоттки.

### 3.2. Электрофизические свойства пленок аминметано- и тетрагидропиридино-С60-фуллеренов

Измерены зависимость проводимости пленок аминметано- 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. 33).

$$G = G_0 \exp(- \Delta E / 2kT ). \quad (7)$$

При определении значения энергии  $\Delta E$  могут быть использованы графики, на которых изображен тангенс угла наклона линейных участков в координатах:  $\ln G - 1000/T$ . Рассматриваемая величина представляет собой расстояние между уровнями ВЗМО и НСМО, а также выступает в качестве ширины запрещенной зоны в полупроводниковых полимерных пленках фуллеренов.

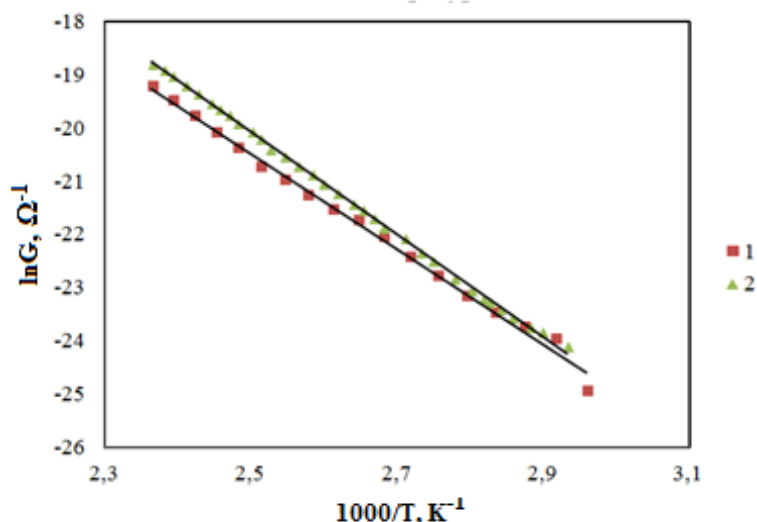


Рисунок 33. Зависимость проводимости от обратной температуры для пленок: 1- аминметано-фуллерен, 2 -тетрагидропиридино-фуллерен

Для пленок аминметано-фуллерен получены 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.

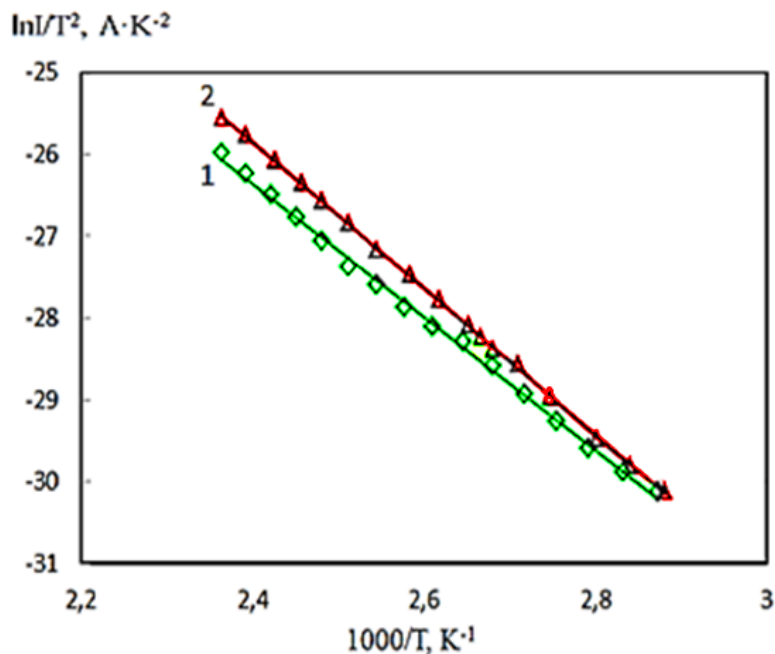


Рисунок 34. Зависимость величины  $I/T^2$  от обратной температуры для пленок: 1- аминметано-фуллерен, 2 - тетрагидропиридино-фуллерен.

Особенности транспортного заряда на границе металл-полимер в случае фуллереновых пленок были установлены в соответствии с формулой Ричардсона-Шоттки (6). Полученные данные были отражены в координатах:  $\ln(I/T^2) - 1000/T$  (рис. 34). Из обозначенного рисунка видим, 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. Представляется, что высокие температуры позволяют добиться надбарьерного переноса, связанного с эмиссией Шоттки.

### **3.3. Исследование морфологии и 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 морфологию поверхности полимерной пленки. В рамках настоящего исследования была проведена проверка образцов на изменение их проводимости в зависимости от влажности воздуха.

Химические сенсоры достаточно часто используются при создании устройств, отнесенных к числу элементов транзисторов.

Имеющиеся разработки ученых и исследователей по вопросам применения химических сенсоров могут быть разделены на две группы:

- 1) данные полимеры подлежат применению при создании электронных устройств;
- 2) полимеры в химических сенсорах служат созданию условий для передачи сигнала отклика.

Полимеры оказывают непосредственное воздействие на используемые сенсоры, их состояние. Изменение состояния самих полимеров осуществляется в результате оказания на них химического воздействия. В этом случае

происходящие изменения затрагивают не только молекулярный, но и макро-скопический уровень.

Достаточно широко используется такой вид полимера как полиимид. Указанный вид полимера позволяет создать пленки, обладающие свойством обратимой абсорбции водяных паров.

Активно в производственной деятельности также используется полианилин, его производные. К специфическим характеристикам данных полимеров следует отнести их повышенную чувствительность к температуре, свету и т.п.

В рамках настоящего исследования была проведена проверка образцов на изменение их проводимости в среде с парами аммиака и воды.

*Резистивные датчики.* Результаты измерений удельной проводимости тонкой полимерной пленки от величины относительной влажности воздуха, представлены на рис. 35а. Время восстановления чувствительности полимерного слоя для повторного измерения можно оценить, исходя из зависимости удельной проводимости пленки от времени при резком уменьшении влажности воздуха (рис.35б).

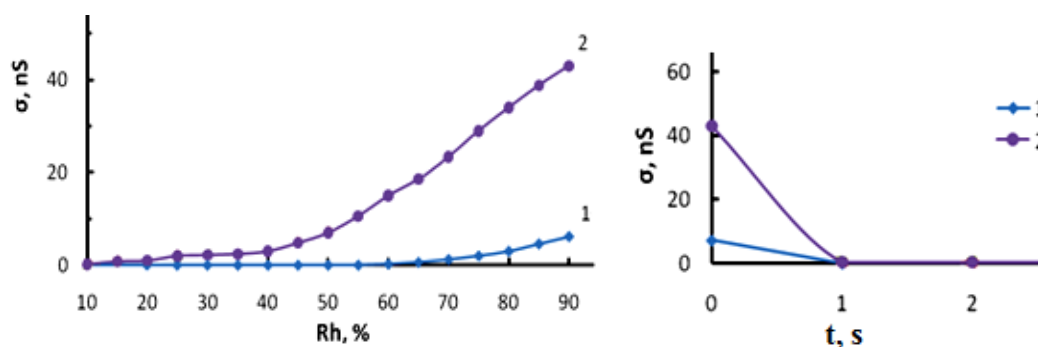


Рисунок 35. Характеристики резистивных датчиков: а) зависимости удельной проводимости пленки от влажности воздуха; б) зависимости удельной проводимости пленки от времени при резком уменьшении влажности воздуха (пленка полимера 1 и пленка сополимера 2)

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, значения которых приведены в таблице 1. Как видно на рис. 36 образец **1** обладает волокнистой наноструктурой а образцу **2** характерна сферическая (глобулярная) надмолекулярная структура.

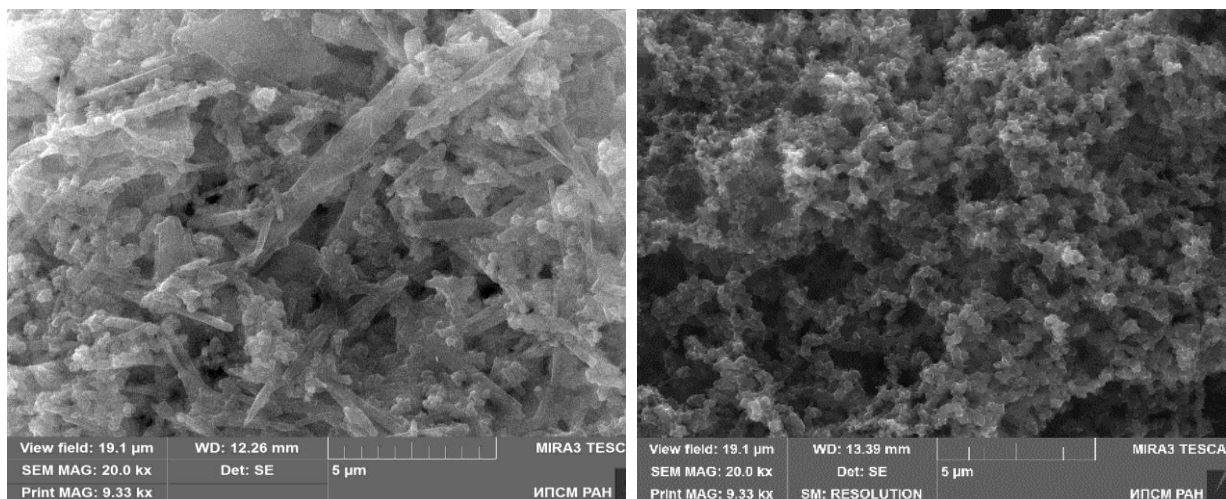


Рисунок 36. Снимки поверхности тонких пленок, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа: а) ПАНИ, б) сополимера ПАНИ и поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина

Таблица 1

Полимеры	Мольное соотношение мономеров	Sq, nm
<b>1</b>	полианилин	109,3
<b>2</b>	полианилин : 2-(циклопент-2-ен-1-ил)анилин = 1:3	187,4

Сам механизм увеличения проводимости можно объяснить так: на гра-

нице раздела фаз происходит проникновение пара через поры и диссоциация воды на ионы  $H^+$  и  $OH^-$  (рис. 37).

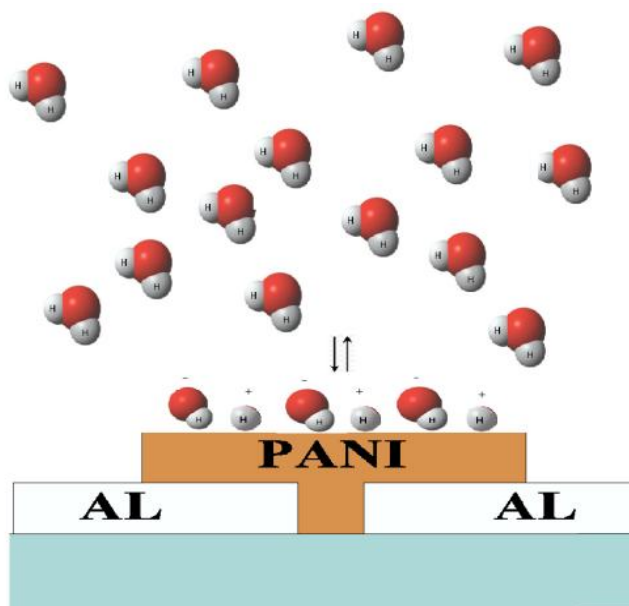


Рисунок 37. Диссоциация молекул воды на ионы  $H^+$  и  $OH^-$

По литературным данным, этот процесс касается  $10^{-7}$  молекулы воды от моли, если это пересчитать в заряды, а потом в ток, то его величина оказывается в порядке сотен наноампер. Влияние протонов на проводимость ПАНИ пленок изучена многими исследователями, в частности Некрасовым из московского института физхимии.

Так же предполагается, что в случае производных ПАНИ механизм взаимодействия с аналитом, в исследуемом случае пары влаги, включает в себя несколько разных типов. Можно предположить, что увеличение электропроводности полимерной пленки с ростом влажности окружающей среды обусловлено повышением подвижности допирующего иона, который слабо связан с полимерной цепью Ван-дер-Ваальсовыми силами или вызвано процессом протонирования полимера. С увеличением влажности среды полимерная пленка поглощает влагу, что приводит к набуханию полимера и последующему разворачиванию компактной спиральной формы полимерной цепи. Формирование более выровненной структуры производного ПАНИ об-



легчает процесс переноса заряда вдоль цепи полимера

*Транзисторные датчики.* В качестве предмета исследования выступили выходные и передаточные вольтамперные характеристики в условиях 50% и 65% влажности (рис. 38.). 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 своеобразных датчиков, позволяющих устанавливать показатели 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.

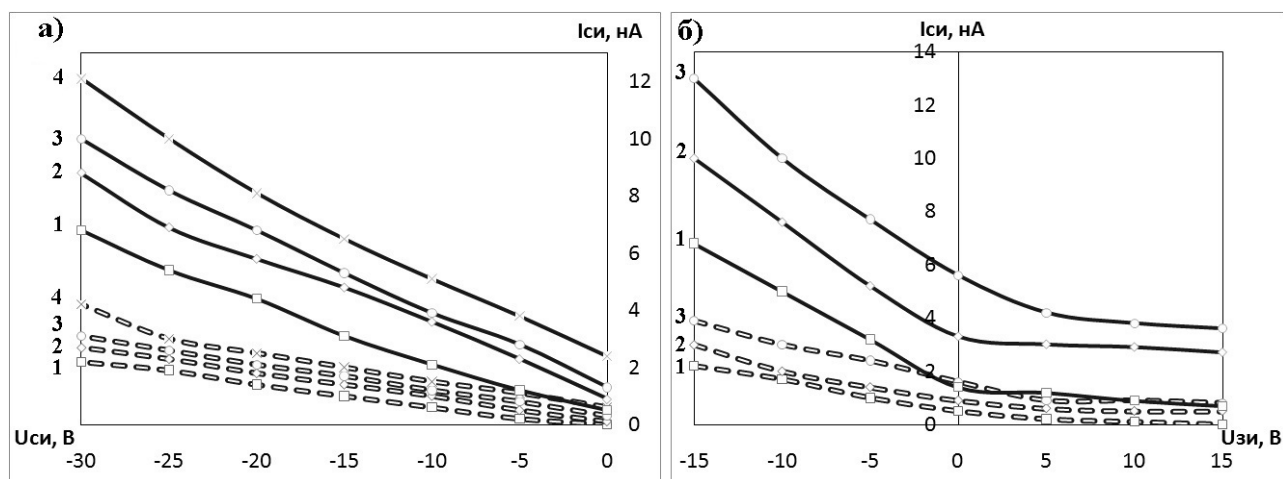


Рисунок 38. а) Выходные характеристики: 1 –  $U_{зи}=0V$ , 2 –  $U_{зи} = -5V$ , 3 –  $U_{зи} = -10V$ , 4 –  $U_{зи} = -15V$ . б) Передаточные характеристики: 1 –  $U_{си}=5V$ , 2 –  $U_{си} = 10V$ , 3 –  $U_{си} = 15V$  (влажность 50% - пунктирная линия, влажность 65% - сплошная линия).

### 3.4. Выводы к главе III

1. Исследованы электрофизические свойства производного полианилина и С60. Для пленок производного полианилина получили значение интервала между ВЗМО и НСМО  $\Delta E = 0,96$  эВ, для аминометано-фуллерена  $\Delta E = 1,56$  эВ, а для пленки -тетрагидропиридино-фуллерена  $\Delta E = 1,47$  эВ. Данные значения коррелируют с величинами, полученными другими исследователями.

2. Рассчитанные по этим графикам величины барьеров Шоттки имеют следующие значения: 0,51 эВ, 0,71 эВ, 0,67 эВ для пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина, для аминометано- и тетрагидропиридино-С60-фуллеренов соответственно. Анализ позволяет сделать вывод о том, что переход носителя заряда через границу металл-полимер реализуется в результате надбарьерного переноса, причем высота барьера определяется разностью работы выхода металла и электронного сродства полимера.

3. Установлено влияние морфологии поверхности полимерных пленок на сенсорные свойства резистивных и транзисторных структур на основе новых производных ПАНИ.

## ГЛАВА IV. ПРИМЕНЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В четвёртой главе описаны эксперименты, целью которых являлось создание тонкопленочных полевых фототранзисторов и обычных транзисторов.

### 4.1. Фототранзисторы на основе С60 и спиропирана

Одной из сфер применения многослойных тонкопленочных материалов является разработка и создание новых органических полевых транзисторов. Широко исследуются использование фуллерена в оптических устройствах. Были разработаны оптические элементы памяти на основе органических фо-

тотранзисторов. Ниже описано создание фототранзисторов на основе тонких пленок фуллерена C<sub>60</sub> и фотохромного материала – спиропиран.

Были получены и исследованы три вида структур. Сначала было использовано раздельное напыление фуллерена и спиропирана (рис. 39). На следующем этапе производилось напыление одной пленкой химически соединенных и механически смешанных фуллерена и спиропирана (рис. 40).

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. Вторым видом 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. 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.

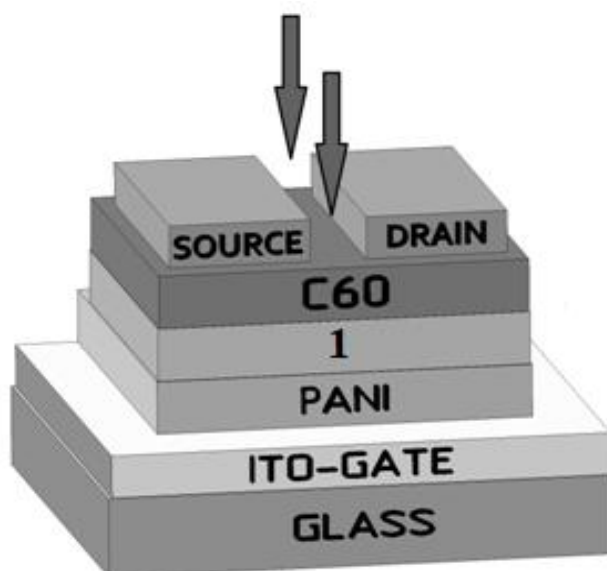


Рисунок 39. Структура фототранзистора с отдельным напылением фуллерена и спиропирана 1 (стрелки обозначают облучение УФ излучением с длиной волны 350 нм)

Сочетание различных фотохромных молекул с такими нанокуглеродными полупроводниками, как фуллерены, нанотрубки и графен, является достаточно молодой и одной из наиболее перспективных областей современной органической электроники. Анализ литературы показал, что при создании светорегулируемых полевых транзисторов на основе фуллеренов и спиропиранов, спирооксазинов либо дигетарилэтанов применяется исключительно метод многослойной структуры ОПТ.

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.

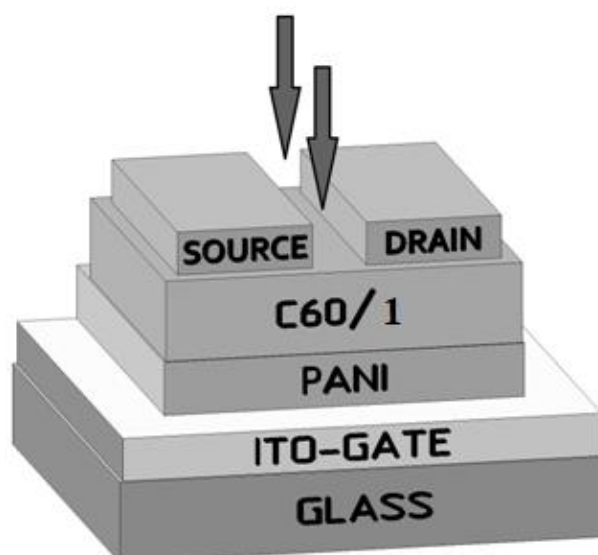


Рисунок 40. Структура фототранзистора с одним активным слоем на основе смеси фуллерена C60 и спиропирана **1** или гибридных молекул (стрелки обозначают облучение УФ излучением с длиной волны 350 нм)

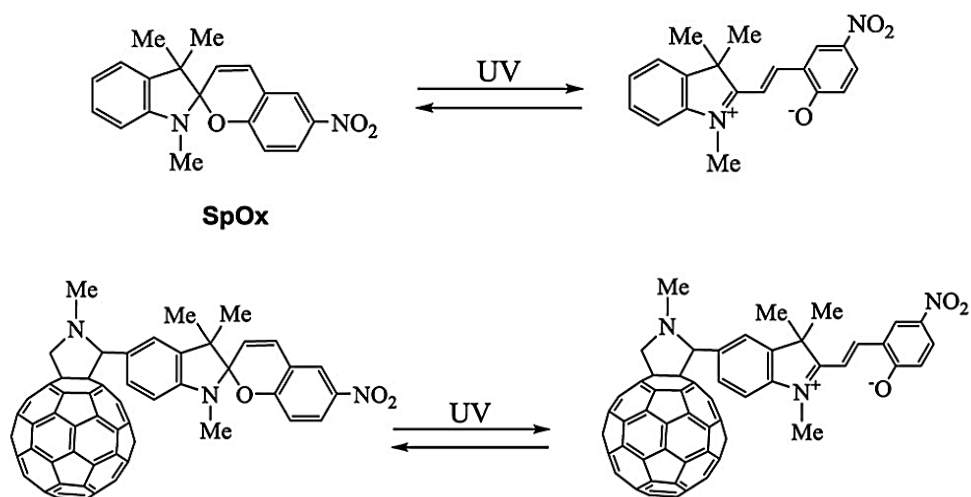


Рисунок 41. Обратимое превращение спиропирана SpO<sub>x</sub> и гибридной молекулы в мероцианин по действию ультрафиолетового облучения.

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. 41).

Аналогичные превращения спиропирана  $SpO_x$  наблюдаются в растворе и в пленке (Рис.42). 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.

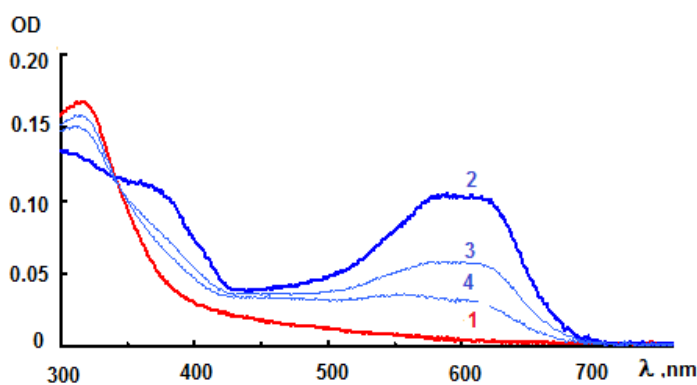


Рисунок 42. Спектры поглощения спиропирана 1 в хлороформе до и после УФ-облучения через оптический фильтр УФС-1 в фоторавновесном состоянии и последующего затемнения.

Стоит отметить, что обратимые превращения под действием света более эффективно проходят в растворе, нежели в аморфной пленке. Тем не менее, это практически никак не отразилось на эффективности работы созданных ОПТ.

#### 4.2. Сравнение фототранзисторов с отдельными слоями и одним активным слоем на основе смеси и гибридных молекул С60 и спиропирана

Под действием ультрафиолетового облучения (350 нм) области зазора транзисторов ток сток-исток увеличивается на три порядка для многослойного устройства, а для фототранзистора на основе пленки, полученной из смеси фуллерена С60 и спиропирана, в 10 раз больше, чем в первом случае.(рис. 43) Увеличение токов в созданных ОПТ наблюдается при положительном напряжении на затворе, что соответствует электронному типу проводимости

транспортного канала ОПТ. Характеристики соответствуют нормально открытому полевому транзистору, т. е. канал проводимости формируется в процессе изготовления образца, поэтому отсутствует участок насыщения тока. Зависимости имеют нелинейный характер.

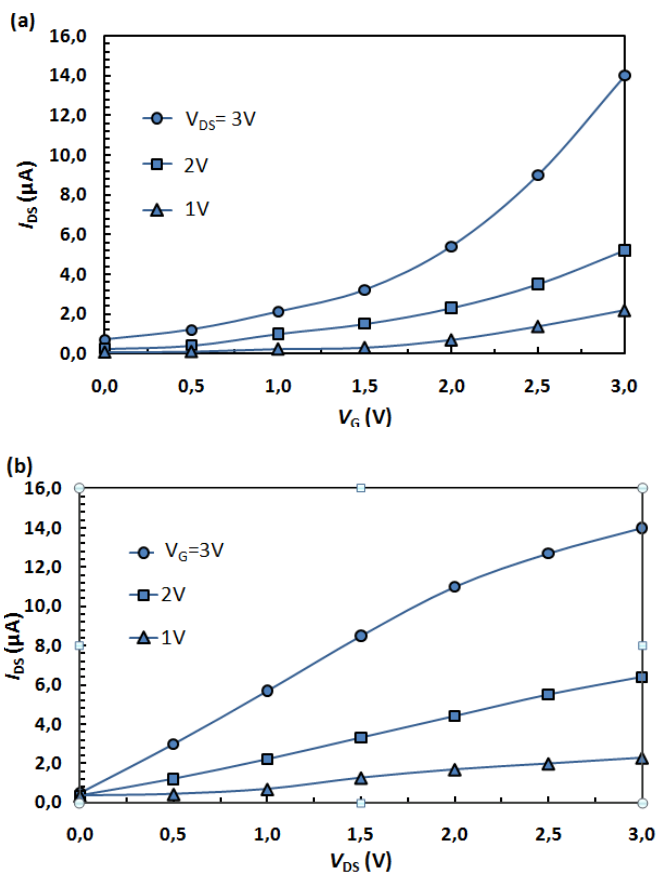


Рисунок 43. Выходные (а) и передаточные (б) характеристики для ОПТ на основе смеси фуллерена C60 и спиропирана.

Типичный характер кинетики релаксации тока  $I_{DS}$  для ОПТ при включении и выключении света (мощностью 2-3 Вт/см<sup>2</sup>) при  $U_{DS} = 3$  V и  $U_g = 3$  V. Видно, что выходной ток зависит от времени облучения проводящего канала и максимальные значения достигаются через 8 с после включения света. Исходное состояние транзисторов достигается в течение 1-2 с после выключения активирующего излучения.

Ток в транзисторе на основе смеси фуллерена C60 и спиропирана начинает расти уже через 3 с, в то время как многослойное устройство начинает

работать через 6-8 с после включения света. Видимо, это обусловлено тем, что меньшее число фотонов достигают слоя с фотохромным соединением во втором транзисторе за счет поглощения в пленке органического полупроводника.

Для оценки реакции полученных транзисторов на внешнее воздействие использовались такие показатели как: фоточувствительность (photosensitivity) (P) и чувствительность (responsivity) (R). Фоточувствительность P определяется как отношение фотогенерируемого тока к темновому и определяется как:

$$P = I_{ph}/I_{dark} = (I_{illum}-I_{dark})/I_{dark}, \quad (8)$$

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:

$$R = I_{ph}P_{opt} = (I_{illum}-I_{dark})/E_{opt} \cdot a, \quad (9)$$

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

Оценка фоточувствительности по формуле (8) дает значения 14000 и 1400, соответственно, для фототранзистора на основе пленки, полученной из смеси фуллерена  $C_{60}$  и спиропирана, и с отдельным напылением пленок, соответственно. При этом расчет чувствительности (формула 9) приводит к следующим значениям 1400 мкА/Вт для транзистора на основе смеси и в 10 раз меньше для фототранзистора с отдельными слоями. При расчетах учитывалось, что область устройства, на которую падал свет составляет не более



$5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ . Тогда, исходя из характеристик излучателя, обеспечивающего плотность падающей мощности около  $2\text{-}3 \text{ Вт/см}^2$ , получаем суммарную мощность излучения на фототранзисторе порядка  $10 \text{ мВт}$ .

Таким образом, исследованные в данной работе ОПТ с активными слоями на основе фуллеренов и спиропирана, обладают высокой подвижностью носителей заряда в канале, демонстрируют заметную чувствительность и фоточувствительность.

Ниже приведено сравнение ОПТ с отдельными слоями и одним активным слоем на основе гибридных молекул фуллерена C60 и спиропирана.

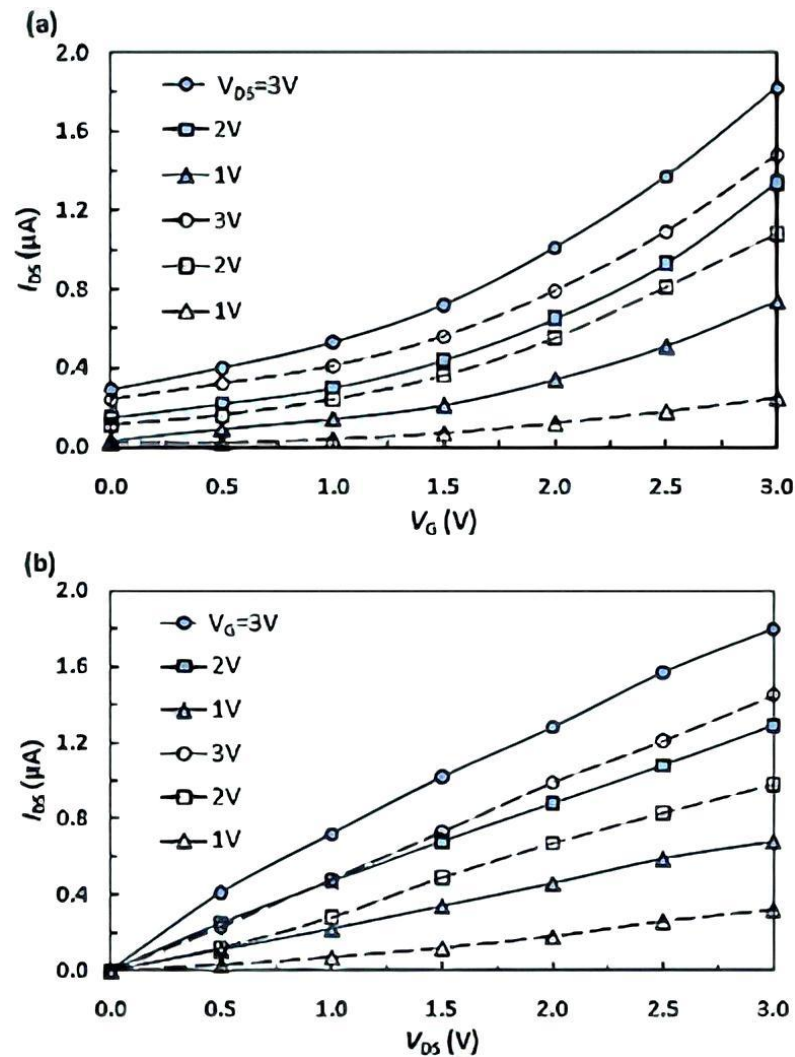


Рисунок 44. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики ОПТ на основе гибридного слоя (сплошные линии) и отдельно нанесенных слоев (пунктирные линии).

Подвижности носителей заряда активного слоя  $\mu$  ОПТ оценивалась с помощью формулы (10) на линейном участке вольтамперной характеристики (рис. 44):

$$I_{DS} = (W/L)\mu C(V_G - V_{th})V_{DS}, \quad (10)$$

где  $W$  - ширина канала,  $L$  - длина канала,  $C$  - емкость на квадрат площади подзатворного диэлектрика ПАНИ (для толщины 500 нм  $C = 0,7$  нФ/см<sup>2</sup>),  $V_G$  - напряжение на затворе,  $V_{DS}$  - напряжение между стоком и истоком,  $V_{th}$  - пороговое напряжение.

Расчетные подвижности носителей составляли  $1,8$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и  $2,3$  см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> для «отдельно нанесенного» активного слоя и для гибридного активного слоя, соответственно. Полученные значения сопоставимы с данными определенными недавно для пленок фуллеренов и производных фуллеренов, используемых в органической электронике.

Типичный характер кинетики релаксации тока  $I_{DS}$  для ОПТ при включении и выключении света (мощностью  $\sim 150$  Вт/см<sup>2</sup>) при  $U_{DS} = 3$  В и  $U_g = 3$  В. Видно, что выходной ток зависит от времени облучения проводящего канала и максимальные значения достигаются через 8 с после включения света. Исходное состояние транзисторов достигается в течение 1-2 с после выключения УФ.

Ток в ОПТ на основе гибридного соединения выше, чем в отдельно нанесенных пленках, что связано с тем, что в последнем случае меньше фотонов достигает фотохромного слоя в результате поглощения в органической полупроводниковой пленке.

Оценка фоточувствительности по формуле (8) дает значения 1800 и 1400 для фототранзистора на основе гибридного соединения фуллерена C60 и спиропирана и фототранзистора, изготовленного из отдельно нанесенных пленок. Расчет чувствительности в соответствии с формулой (9) дал значения  $180$  мкА Вт<sup>-1</sup> для гибридного транзистора и  $140$  мкА Вт<sup>-1</sup> для транзистора с

раздельными слоями. В расчетах предполагалось, что площадь устройства, доступная для падающего света, была не более  $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ . Затем, с учетом характеристики излучателя, которые обеспечивают плотность падающей мощности приблизительно  $2 \text{ Вт см}^{-2}$ , получаем полную мощность излучения на фототранзисторе около 10 мВт. Рассчитанные параметры фототранзисторов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Фототранзисторы	$\mu$ , $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	P	R, $\text{мкА ВТ}^{-1}$
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 гибридных молекул	2,3	1800	180

В транзисторах с многослойной структурой толщина слоев (полупроводникового (С60) и фотохромного) составляла по 200 нм каждый. При изготовлении устройства на основе гибридного соединения толщина составила 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.

На рис. 45 показано, что изготовленные нами транзисторы могут многократно переключаться между включенным и выключенным состояниями с сохранением своих электрических характеристик.

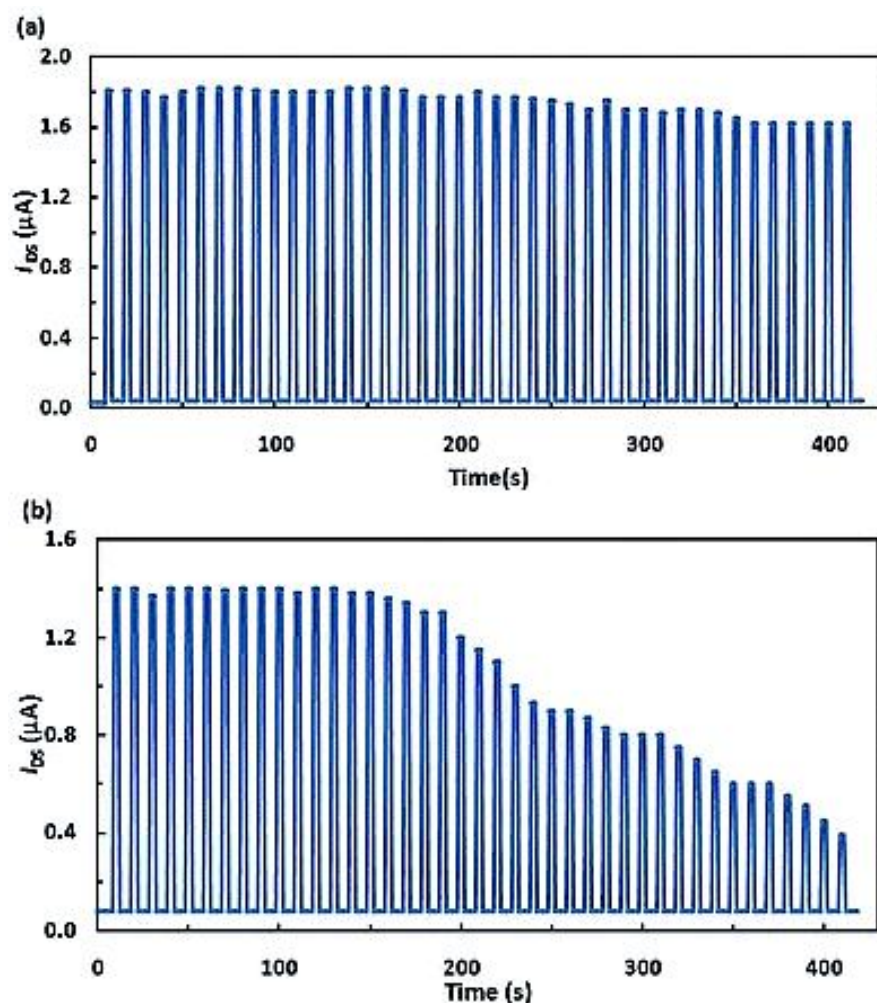


Рисунок 45. Проверка циклической стабильности устройств переключением между двумя электрическими состояниями (включено-выключено) – гибридный слой (а), отдельные слои (б)

Следует отметить, что структуры с гибридным активным слоем оказались устойчивыми к УФ-излучению. Пленки отдельно нанесенных С60 и спиропирана деградировали во время работы, разрушая контактные пленки Al. Описанные выше исследования транзисторов показывают, что транзисторы на основе гибридной молекулы превосходят по всем измеренным характеристикам; кроме того, их изготовление более технологично.

Таким образом, ОПТ с активным слоем на основе гибридного соединения фуллерена С60 и спиропирана, исследованный в данной работе, обладает высокой подвижностью носителей в канале и относительно высокой чувст-

вительностью 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 обычных условиях - на воздухе, что является преимуществом исследованных транзисторных структур по сравнению с большинством экспериментальных структур на основе других соединений, которые тестировались в инертном газе или сухом азоте в перчаточном боксе.

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

### **4.3. 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 полевых транзисторов, в которых в качестве транспортного слоя были использованы синтезированные полимеры, рассчитаны значения подвижностей носителей заряда.

Ниже, на рис. 46 и 47, 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.

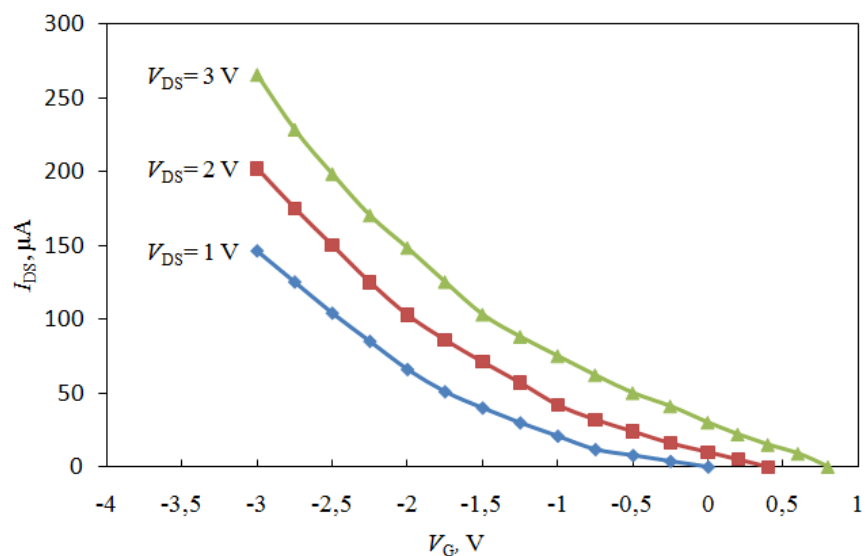


Рисунок 46. Выходные характеристики для полевых транзисторов на основе пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина.

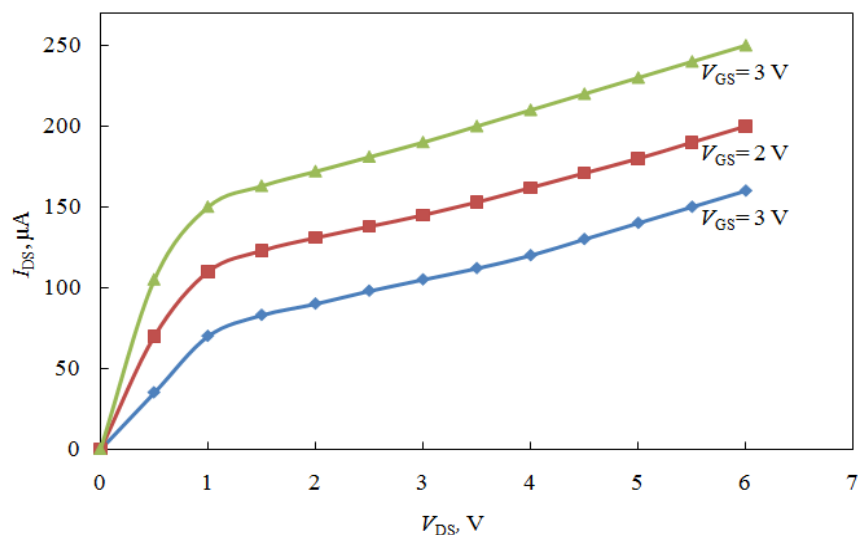


Рисунок 47. Передаточные характеристики для полевых транзисторов на основе пленок поли-2-(1-циклопент-2-ен-1-ил) анилина.

Подвижности носителей заряда активного слоя полевого транзистора оценивались с помощью формулы (10):

$$I_{DS} = (W/L) \mu C (U_G - U_{th}) U_{DS}, \quad (10)$$

Где  $W$  – ширина канала,  $L$  – длина канала,  $C$  – емкость на квадрат площади подзатворного диэлектрика (для толщины 500 нм  $C=0.7$  нФ/см<sup>2</sup>),  $U_G$  – на-

пряжение на затворе,  $U_{DS}$  – напряжение между стоком и истоком,  $U_{th}$  – пороговое напряжение. Рассчитанное значение подвижности носителей:  $2.0 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Полученные значения сопоставимы с аналогичными данными, полученными в последнее время для пленок ПАНИ и их производных, используемых в органической электронике.

#### 4.4. Выводы к главе IV

1. Исследование ОПТ с отдельными слоями и активным слоем на основе смеси фуллерена C60 и спиропирана, а также ОПТ с активным слоем на основе гибридной молекулы фуллерена C60 и спиропирана показал, что они обладают высокой подвижностью носителей в канале и относительно высокой чувствительностью и светочувствительностью.

2. Расчет подвижностей носителей заряда дал следующие значения:  $19 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  для структур с активным слоем на основе смеси фуллерена C60 и спиропирана,  $1,8 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  для структур с отдельными слоями и  $2,3 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  для гибридного активного слоя.

3. Расчет чувствительности дал значения:  $1400 \text{ мкА/Вт}$  для транзистора с активным слоем на основе смеси фуллерена C60 и спиропирана,  $180 \text{ мкА/Вт}$  для гибридного транзистора и  $140 \text{ мкА/Вт}$  для транзистора с отдельными слоями. При испытаниях с многократным переключением (ВКЛ и ВЫКЛ) выявлено преимущество гибридных структур, у них наблюдалась высокая стабильность. 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.

4. На основе вольтамперных характеристик полевых транзисторов на основе производных ПАНИ, в структуре которых материалом транспортного слоя были использованы синтезированные полимеры, рассчитанная подвижность носителей составляет  $2,0 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенного исследования были изучены электрофизические свойства тонких пленок полианилинов, фуллеренов и их производных и определены сферы их применения. Данные материалы не случайно были выбраны в качестве объектов исследования. Это обусловлено особыми свойствами, конкурентными преимуществами таких материалов, возможностью их широкого применения при конструировании электронных приборов, устройств.

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

Экспериментально показано, что на основе пленочных структур, состоящих из ПАНИ, фуллеренов и их производных, возможно создание органических полевых транзисторов и фототранзисторов.



## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Отработана методика создания тонких пленок новых производных форм C<sub>60</sub>: аминметано-фуллерена и тетрагидропиридино-фуллерена, а также 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, аминметано- и тетрагидропиридино-C<sub>60</sub>-фуллеренов соответственно.

3. Определены подвижности носителей заряда в транспортном канале тонкопленочных фототранзисторов трех видов: на основе отдельных слоев фуллерена C<sub>60</sub> и спиропирана, механической смеси этих компонент и гибридного соединения фуллерена C<sub>60</sub> и спиропирана и измерены их основные характеристики.

4. Фототранзисторы с транспортным слоем на основе гибридных молекул фуллерена C<sub>60</sub> и спиропирана, обладают более стабильными и высокими значениями подвижности носителей и чувствительности, 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 резистивных и транзисторных структур на основе новых производных ПАНИ.

### **Список опубликованных работ по теме диссертации**

#### **В изданиях, рекомендованных ВАК Российской Федерации:**

1. Electrochemical and electrophysical properties of aminomethano-and tetrahydropyridino-C 60-fullerenes/ I.N. Safargalin, A.R. Tuktarov, Z.R. Shakirova [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2017. – V. 27, № 2. – P. 201-203.

2. Получение и исследование растворимых функционализированных полианилинов / И.Н. Сафаргалин, Ю.Н. Биглова, Р.Б. Салихов [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59, № 6. – С. 1228-1233.

3. Salikhov, R. B. Thin polymer films for chemical sensors / R.B. Salikhov, I.N. Mullagaliev, I. N. Safargalin // *Actual Problems of Electronics Instrument Engineering (APEIE): XIV International Scientific-Technical Conference, October 3, 2018*. – Novosibirsk, 2018. – P. 20-22.

4. Поли-2 (1-циклопент-2-ен-1-ил) анилин: синтез и исследование электрофизических и физико-химических свойств / Ю.Н. Биглова, Р.Б. Салихов, И.Н. Сафаргалин [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61, № 11. – С. 2249-2256.

5. Photocontrolled organic field effect transistors based on the fullerene C 60 and spiropyran hybrid molecule / I.N. Safargalin, A.R. Tuktarov, R.B. Salikhov [et al.] // *RSC advances*. – 2019. – V. 9, № 13. – С. 7505-7508.

6. Optically controlled field effect transistors based on photochromic spiropyran and fullerene C60 films / I.N. Safargalin, A.R. Tuktarov, R.B. Salikhov [et al.] // *Mendeleev Communications*. – 2019. – V. 29, № 2. – P. 160-162.

В других изданиях:

1. Электронные сенсоры на основе тонких полимерных пленок / Р.Б. Салихов, И.Н. Муллагалиев, И.Н. Сафаргалин [и др.] // Современные проблемы физики: Межвузовский сборник научных статей, посвященный 100-летию открытия Уфимского Физического института, 1 октября 2019 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, – 2019. – С. 191-196.

2. Сафаргалин, И.Н. Солнечные элементы на основе органических материалов / И.Н. Сафаргалин, Т.Р. Салихов // Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах: Всероссийская конференция-школа с международным участием, 22-25 мая 2019 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – С. 40.

3. Сафаргалин, И.Н. Органические материалы в тонкопленочных полевых фототранзисторах и солнечных элементах / И.Н. Сафаргалин, И.Н. Муллагалиев, Т.Р. Салихов // Актуальные вопросы современного материаловедения: материалы VI Меж-дународной молодежной научно-практической конференции. 30 октября 2019 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – С. 239-243

4. Сафаргалин, И.Н. Тонкие полимерные пленки в химических сенсорах и датчиках температуры / И.Н. Сафаргалин, И.Н. Муллагалиев, Т.Р. Салихов // материалы VI Меж-дународной молодежной научно-практической конференции, 30 октября 2019 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – С. 299-303

5. Сафаргалин, И.Н. Тонкопленочные солнечные фотовольтаические ячейки с производными фуллерена / И.Н. Сафаргалин, И.Н. Муллагалиев // 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 2020 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2020. – С. 79.

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

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

8. Сафаргалин, И.Н. Влияние морфологии на свойства тонких пленок новых производных пани / И.Н. Сафаргалин, Р.Б. Салихов // 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 2021 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2021. – С. 104.

9. Сафаргалин И.Н. Тонкопленочные датчики аммиака на основе полианилина/ И.Н. Муллагалиев, И.Н. Сафаргалин, Р.Р. Низамова, // Материалы V Межрегиональной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков, посвященной 100-летию Республики Башкортостан. 15–17 апреля 2019 г. – Уфа: РИЦ БашГУ, 2019 - С. 53.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Letheby H. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. / H. Letheby // *Journal of the Chemical Society*. – 1862. – Т. 15. – С. 161-163.
2. Boeva Z. A. Polyaniline: Synthesis, properties, and application / Z.A. Boeva, V.G Sergeyev // *Polymer Science Series C*. – 2014. – Т. 56. – №. 1. – С. 144-153.
3. Prigodin, V. Nature of insulator – metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers. / V. N. Prigodin, A. J. Epstein // *Synthetic Metals*. – 2002. – V. 125. – P. 43–53. 42.
4. Aleshin, A.N. Low-temperature saturation of dephasing in heavily doped polyacetylene. / A.N. Aleshin, V.I. Kozub, D.S. Suh, Y.W. Park // *Physical Review*. – 2001. – V. 64. – N. 22. – P. 224208
5. Aleshin, AN. Transport properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) / poly(styrenesulfonate) / A.N. Aleshin, S.R. Williams, A.J. Heeger // *Synthetic Metals*. – 1998. – V. 94. – №. 2. – P. 173–177
6. Mizoguchi, K., Kuroda, S-I. Magnetic properties of conducting polymers Part 5, in Skotheim, T.A. *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. / T.A. Skotheim, J.R. Reynolds // CRC Press, Boca Raton – 2007. – P.320–385.
7. Mohilner D.M. Investigation of kinetics and mechanism of anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solutions at a platinum electrode D.M. Mohilner, R.N. Adams, W.J. Argersinger // *J. Electrochem Soc.* – 1962– . – V. 84. – P. 3618–3625.
8. Brenneman K. R. et al. EPR of mesoscale polyanilines / K. R. Brenneman // *Synthetic metals*. – 1999. – Т. 101. – №. 1-3. – С. 785-786.L.
9. Zhuang L. Simultaneous electrochemical-ESR-conductivity measurements of polyaniline / L. Zhuang, Q. Zhou, J. Lu // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2000. – Т. 493. – №. 1-2. – С. 135-140.

10. Wei X. L. Simulations of the in situ cyclic voltammetry dependent EPR spectra and DC conductivity / X. L. Wei, A. J. Epstein // *Synthetic metals*. – 1997. – T. 84. – №. 1-3. – C. 791-792
11. Houz  E. Fixed-spin-induced ESR linewidth and polaron mobility in conducting polymers / E. Houz , M. Nechtschein, A. Pron // *Physical Review B*. – 1997. – T. 56. – №. 19. – C. 12263.
12. Wu G. Nitrogen-doped graphene-rich catalysts derived from heteroatom polymers for oxygen reduction in nonaqueous lithium–O<sub>2</sub> battery cathodes/ G. Wu, N.H. Mack, W. Gao, S. Ma, R. Zhong, J. Han, J.K. Baldwin, P. Zelenay // *ACS nano*. – 2012. – T. 6. – №. 11. – C. 9764-9776.
13. S nmezog lu S. et al. Polyaniline micro-rods based heterojunction solar cell: structural and photovoltaic properties / S. S nmezog lu, R. Tas., S. Akın, M. Can // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101. – №. 25. – C. 253301.
14. Rizzo G. Flexible, all-organic ammonia sensor based on dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline films / G. Rizzo, A. Arena, N. Donato, M. Latino, G. Saitta, A. Bonavita, G. Neri // *Thin Solid Films*. – 2010. – T. 518. – №. 23. – C. 7133-7137.
15. Krutovertsev S. A. Polymer film-based sensors for ammonia detection / S.A. Krutovertsev, S.I. Sorokin, V. Zorin // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1992. – T. 7. – №. 1-3. – C. 492-494.
16. Kumar L. Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline / L. Kumar, I. Rawal, A. Kaur, S. Annapoorni // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 240, 408-416.
17. Puiu M. Biomimetic sensors based on molecularly imprinted interfaces / M. Puiu, N. Jaffrezic-Renault, C. Bala // *Past, Present and Future Challenges of Biosensors and Bioanalytical Tools in Analytical Chemistry: A Tribute to Professor Marco Mascini*. – 2017. – T. 77. – C. 147.

18. Mohapatra S. et al. (ed.). Characterization and biology of nanomaterials for drug delivery: nanoscience and nanotechnology in drug delivery. – Elsevier, 2018.
19. Zeng F. W. Humidity sensors based on polyaniline nanofibres/ F.W. Zeng, X.X. Liu, D. Diamond, K. T. Lau // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – T. 143. – №. 2. – C. 530-534.
20. Ahmed M.M. Photoelectric behavior of n-GaAs/orange dye, vinyl-ethynyl-trimethyl-piperidole/conductive glass sensor / M.M. Ahmed, K.S. Karimov, S.A. Moiz // Thin Solid Films. – 2008. – T. 516. – №. 21. – C. 7822-7827.
21. Karimov K.S. Electric properties of organic materials at deformation/ Karimov K.S. // DSc Dissertation, Department of Heat Physics, Academy of Sciences, Tashkent, Uzbekistan. – 1994.
22. Matsuguchi M., Okamoto A., Sakai Y. Effect of humidity on NH<sub>3</sub> gas sensitivity of polyaniline blend films / M. Matsuguchi, A. Okamoto, Y. Sakai // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2003. – T. 94. – №. 1. – C. 46-52.
23. Karimov K. S. et al. Humidity and illumination organic semiconductor copper phthalocyanine sensor for environmental monitoring //Environmental monitoring and assessment. – 2008. – T. 141. – №. 1. – C. 323-328.
24. Misra S. C. K., Mathur P., Srivastava B. K. Vacuum-deposited nanocrystalline polyaniline thin film sensors for detection of carbon monoxide //Sensors and Actuators A: Physical. – 2004. – T. 114. – №. 1. – C. 30-35.
25. Fuke M. V. et al. Effect of particle size variation of Ag nanoparticles in Polyaniline composite on humidity sensing //Talanta. – 2010. – T. 81. – №. 1-2. – C. 320-326.
26. Camaioni N. et al. Water activated ionic conduction in cross-linked polyelectrolytes //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2008. – T. 134. – №. 1. – C. 230-233.

27. Ramaprasad A. T., Rao V. Chitin–polyaniline blend as humidity sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2010. – T. 148. – №. 1. – C. 117-125.
28. Nohria R. et al. Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – T. 114. – №. 1. – C. 218-222.
29. Huang J. R. et al. A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes //Sensors and Actuators A: Physical. – 2007. – T. 133. – №. 2. – C. 467-471.
30. Palaniappan S., John A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway //Progress in polymer science. – 2008. – T. 33. – №. 7. – C. 732-758.
31. Bhadra S. et al. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline //Progress in polymer science. – 2009. – T. 34. – №. 8. – C. 783-810.
32. Bejbouji, L. Vignau, J.L. Miane, M.T. Dang, E.M. Oualim, M. Harmouchi A. Mouhsen, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 176e181.
33. Mallick K. et al. Electrical and optical properties of polyaniline with a weblike morphology //Journal of applied polymer science. – 2010. – T. 116. – №. 3. – C. 1587-1592.
34. Fuke M. V. et al. Evaluation of Co-Polyaniline nanocomposite thin films as humidity sensor //Talanta. – 2008. – T. 76. – №. 5. – C. 1035-1040.
35. Pandey M. et al. Humidity response of polyaniline based sensor //Sensors & Transducers. – 2010. – T. 113. – №. 2. – C. 33.
36. Parvatikar N. et al. Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/WO<sub>3</sub> composites //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – T. 114. – №. 2. – C. 599-603.
37. Chen Z., Lu C. Humidity sensors: a review of materials and mechanisms //Sensor letters. – 2005. – T. 3. – №. 4. – C. 274-295.
38. Travers J. P., Nechtschein M. Water effects in polyaniline: a new conduction process //Synthetic Metals. – 1987. – T. 21. – №. 1-3. – C. 135-141.



39. Vilkmann M. et al. Poly (aniline) doped with 5-formyl-2-furansulfonic acid: A humidity memory //Organic Electronics. – 2010. – T. 11. – №. 3. – C. 472-478.
40. McConnell K. G., Varoto P. S. Vibration testing: theory and practice. – John Wiley & Sons, 1995.
41. Croft A., Davison R., Hargreaves M. Engineering Mathematics: A Modern Foundation for Electronic //Electrical and Control Engineers (Great Britain: Addison-Wesley Publishing Company). – 1993
42. Irvine R. G. Operational amplifier characteristics and applications. – Prentice-Hall, Inc., 1994.
43. Sze S. M. Semiconductor devices physics and technology John Wiley //New York USA. – 1985.
44. Boguslavsky S. N., Vannikov V. V. Organic Semiconductors, VA Kargin. – 1968.
45. Iwamoto M., Manaka T. Experimental evidence of surface polarization in organic films and control of current-voltage characteristics by the surface polarization //Proc. Int. Symp. Super-Functionality Organic Devices, IPAP Conf. Series. – 2005. – T. 6. – C. 63-68.
46. Amy F., Chan C., Kahn A. Polarization at the gold/pentacene interface //Organic Electronics. – 2005. – T. 6. – №. 2. – C. 85-91.
47. Karimov K. et al. Poly-N-epoxypropylcarbazole complexes photocapacitive detectors //Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2007. – T. 9. – №. 9. – C. 2867-2872.
48. Yau, S.T. Tunneling spectroscopy and spectroscopic imaging of granular metallicity of polyaniline / S.T. Yau, J.N. Barisci, G.M. Spinks // Appl. Phys. Lett. – 1999. – V. 74. – P. 667–669
49. Kroto H. W. et al. C 60: buckminsterfullerene //nature. – 1985. – T. 318. – №. 6042. – C. 162-163.

50. Skumanich, A. Optical absorption spectra of carbon 60 thin films from 0.4 to 6.2 eV / A. Skumanich // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 182. – P. 486-490.
51. Елецкий, А. В. Фуллерены и структуры углерода / В. А. Елецкий, Б. М. Смирнов // *УФН.* – 1995. – Т. 165. – № 9. – С. 977-1009.
52. Krätschmer W. et al. Solid C 60: a new form of carbon // *Nature.* – 1990. – Т. 347. – №. 6291. – С. 354-358.
53. Angelopoulos, M. Conducting polymers in microelectronics. / M. Angelopoulos // *IBM J. Res. Dev.* – 2001. – V. 45. – N. 1. – P. 57–75.
54. Peimo, He. Anomaly of high temperature conductivity on C60 single crystal / He Peimo, Xu Yabo, Z. Xuanjia, Li Wenzhou // *Sol. St. Commun.* – 1994. – V. 89. – N. 4. – P. 373-374.
55. Abkowitz, M. A. Emission limited injection by thermally assisted tunneling into a trap-free transport polymer / M. A. Abkowitz, H. A. Mizes, J. S. Facci // *Appl. 97 Phys. Lett.* – 1995. – V. 66. – P.1288-1290.
56. Hoshimono, K. Semiconductor-like carrier conduction and its field-effect mobility in metal-doped C60 thin films / K. Hoshimono, S. Fujimori, S. Fujita // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 32. Part 2. – N. 8A. – P. L1070-L1073.
57. Arai, T. Resistivity of single crystal C60 and effect of oxygen / T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba, I. Ikemoto // *Sol. St. Commun.* – 1992. – V. 84. – P. 827-829.
58. A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao, R. L. Meng, and P. H. Hor. Effects of oxygen and illumination on the in situ conductivity of C60 thin films / // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 47. – P. 10873.
59. G. B. Alers, B. Golding, A. R. Kortan, R. C. Haddon, F. A. Theil. Existence of an orientational electric dipolar response in C60 single crystals / *Science.* – 1992. – V. 257. – P. 511-514.
60. T. D. Anthopoulos, B. Singh, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci, A. Montaigne Ramil, H. Sitter, M. Cölle and D. M. de Leeuw, High performance n-

channel organic field-effect transistors and ring oscillators based on C<sub>60</sub> fullerene films // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 213504.

61. Stankowski, J. A model of fullerene conductance / J. Stankowski, J. Martinek. // *Sol. St. Commun.* – 1996. – V. 100. – P. 717-720.

62. Bässler, H. Charge transport in organic semiconductors / H. Bässler, A. Köhler // *Top. Curr. Chem.* – 2012. – V. 312. – P. 1–66.

63. Макарова, Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т. Л. Макарова // *ФТП.* – 2001. – Т. 35. – № 3. – С. 257-291.

64. Capozzi V. et al. Optical spectra and photoluminescence of C<sub>60</sub> thin films // *Solid state communications.* – 1996. – Т. 98. – №. 9. – С. 853-858.

65. Peimo H. et al. Anomaly of high temperature conductivity on C<sub>60</sub> single crystal // *Solid state communications.* – 1994. – Т. 89. – №. 4. – С. 373-374.

66. Habuchi H. et al. Localized electronic states related to O<sub>2</sub> intercalation and photoirradiation on C<sub>60</sub> films and C<sub>70</sub> films // *Journal of applied physics.* – 2000. – Т. 87. – №. 12. – С. 8580-8588.

67. Chiu K. C. et al. Anomalous temperature dependence of persistent photoconductivity in C<sub>60</sub> single crystal // *Applied physics letters.* – 1996. – Т. 69. – №. 18. – С. 2665-2667.

68. Kim K. S. et al. Dimer to monomer phase transition in alkali-metal fullerenes: magnetic susceptibility changes // *Physical review letters.* – 2000. – Т. 84. – №. 11. – С. 2425.

69. Chauvet O. et al. Quasi-one-dimensional electronic structure in orthorhombic RbC<sub>60</sub> // *Physical review letters.* – 1994. – Т. 72. – №. 17. – С. 2721.

70. Nagel P. et al. C<sub>60</sub> one- and two-dimensional polymers, dimers, and hard fullerite: Thermal expansion, anharmonicity, and kinetics of depolymerization // *Physical Review B.* – 1999. – Т. 60. – №. 24. – С. 16920.

71. Ozaki T., Iwasa Y., Mitani T. Elementary processes in pressure-induced polymerization of C<sub>60</sub> //Chemical physics letters. – 1998. – T. 285. – №. 5-6. – C. 289-293.
72. Chernozatonskii L. A., Serebryanaya N. R., Mavrin B. N. The superhard crystalline three-dimensional polymerized C<sub>60</sub> phase //Chemical Physics Letters. – 2000. – T. 316. – №. 3-4. – C. 199-204.
73. Serebryanaya N. R., Chernozatonskii L. A. Modelling and interpretation of the experimental data on the 3D polymerized C<sub>60</sub> fullerites //Solid state communications. – 2000. – T. 114. – №. 10. – C. 537-541.
74. Lyapin A. G. et al. Hardening of fullerite C<sub>60</sub> during temperature-induced polymerization and amorphization under pressure //Applied Physics Letters. – 2000. – T. 76. – №. 6. – C. 712-714.
75. Nunez-Regueiro M. et al. Polymerized fullerite structures //Physical review letters. – 1995. – T. 74. – №. 2. – C. 278.
76. Dzyabchenko A. V., Agafonov V., Davydov V. A. A theoretical study of the pressure-induced dimerization of C<sub>60</sub> fullerene //The Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – T. 103. – №. 15. – C. 2812-2820.
77. Marques L., Hodeau J. L., NunezRegueiro M. 1D and 2D C-60 polymers //Molecular Crystals and Liquid Crystals Science And Technology Section C-Molecular Materials. – 1996. – T. 8. – №. 1-2. – C. 49-52.
78. Marques L. et al. Pressure and temperature diagram of polymerized fullerite //Physical Review B. – 1996. – T. 54. – №. 18. – C. R12633.
79. Makarova T. L. et al. Conductivity of two-dimensional C<sub>60</sub> polymers //the 4th International Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters (IWFAC'99), St. Petersburg 1999. – Overseas Publishers Association NV, 2000. – C. 151-156.
80. Markin A. V. et al. Thermodynamic properties of graphite-like nanostructures prepared by thermobaric treatment of fullerite C<sub>60</sub> //Russian Chemical Bulletin. – 2008. – T. 57. – №. 9. – C. 1975-1980.

81. Martin M. C. et al. and Laszlo Mihaly //Phys. Rev. B. – 1994. – T. 49. – №. 10. – C. 818.
82. Kozlov M. E. et al. Transformation of C60 fullerenes into a superhard form of carbon at moderate pressure //Applied physics letters. – 1995. – T. 66. – №. 10. – C. 1199-1201.
83. Zhou L. All-organic active matrix flexible display All-organic active matrix flexible display //Appl. Phys. Lett. – 2009. – T. 88. – C. 083502.
84. Xiang L., Wang W., Xie W. Achieving high mobility, low-voltage operating organic field-effect transistor nonvolatile memory by an ultraviolet-ozone treating ferroelectric terpolymer //Scientific reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 1-10.
85. Sagdullina D. et al. Highly sensitive OFET-based gas sensors using fluorinated naphthalenediimide semiconductor films //Synthetic Metals. – 2020. – T. 260. – C. 116289.
86. Yamashita Y. Organic semiconductors for organic field-effect transistors //Science and technology of advanced materials. – 2009. – T. 10. – №. 2. – C. 024313.
87. Lai S. et al. A plastic electronic circuit based on low voltage, organic thin-film transistors for monitoring the X-Ray checking history of luggage in airports //Organic Electronics. – 2018. – T. 58. – C. 263-269.
88. Klauk H. Will we see gigahertz organic transistors? //Advanced Electronic Materials. – 2018. – T. 4. – №. 10. – C. 1700474.
89. Ahmed R. et al. Reproducibility and stability of C60 based organic field effect transistor //Synthetic metals. – 2012. – T. 161. – №. 23-24. – C. 2562-2565.
90. Wang C. Y. et al. Stable low-voltage operation top-gate organic field-effect transistors on cellulose nanocrystal substrates //ACS applied materials & interfaces. – 2015. – T. 7. – №. 8. – C. 4804-4808.
91. Xiang L., Wang W., Gao F. Improving mobility and stability of organic field-effect transistors by employing a tetratetracontane modifying PMMA

dielectric //IEEE Transactions on Electron Devices. – 2016. – T. 63. – №. 11. – C. 4440-4444.

92. Minemawari H. et al. Inkjet printing of single-crystal films //Nature. – 2011. – T. 475. – №. 7356. – C. 364-367.

93. Borchert J. W. et al. Small contact resistance and high-frequency operation of flexible low-voltage inverted coplanar organic transistors //Nature communications. – 2019. – T. 10. – №. 1. – C. 1-11.

94. Zschieschang U. et al. Flexible low-voltage organic thin-film transistors and circuits based on C 10-DNTT //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – T. 22. – №. 10. – C. 4273-4277.

95. Quinn J. T. E. et al. Recent progress in the development of n-type organic semiconductors for organic field effect transistors //Journal of Materials Chemistry C. – 2017. – T. 5. – №. 34. – C. 8654-8681.

96. Jones B. A. et al. High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: dicyanoperylene-3, 4: 9, 10-bis (dicarboximides) //Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – T. 43. – №. 46. – C. 6363-6366.

97. Ahmed R. et al. Air stability of C60 based n-type OFETs //Synthetic metals. – 2014. – T. 188. – C. 136-139.

98. Qiu Y. et al. Manipulating Doping of Organic Semiconductors by Reactive Oxygen for Field-Effect Transistors //physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters. – 2018. – T. 12. – №. 10. – C. 1800297.

99. Fujimori S. et al. Variation of conductivity and activation energy in metal-doped and undoped C60 films under oxygen exposure //Solid state communications. – 1994. – T. 89. – №. 5. – C. 437-440.

100. Larson B. W. et al. Thermal [6, 6]→[6, 6] isomerization and decomposition of PCBM (phenyl-C61-butyric acid methyl ester) //Chemistry of Materials. – 2014. – T. 26. – №. 7. – C. 2361-2367.

101. Liu S. et al. Doped N-Type Organic Field-Effect Transistors Based on Faux-Hawk Fullerene //Advanced Electronic Materials. – 2019. – T. 5. – №. 6. – C. 1900109.
102. Zhang Y., Murtaza I., Meng H. Development of fullerenes and their derivatives as semiconductors in field-effect transistors: exploring the molecular design //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – T. 6. – №. 14. – C. 3514-3537.
103. Reeves B. J. et al. Fluorous Fullerene Acceptors in Vacuum-Deposited Photovoltaic Cells //Solar RRL. – 2019. – T. 3. – №. 7. – C. 1900070.
104. Nicolai H. T. et al. Unification of trap-limited electron transport in semiconducting polymers //Nature materials. – 2012. – T. 11. – №. 10. – C. 882-887.
105. Hwang D. K. et al. Systematic reliability study of top-gate p-and n-channel organic field-effect transistors //ACS applied materials & interfaces. – 2014. – T. 6. – №. 5. – C. 3378-3386.
106. Zhuo J. M. et al. Direct Spectroscopic Evidence for a Photodoping Mechanism in Polythiophene and Poly (bithiophene-alt-thienothiophene) Organic Semiconductor Thin Films Involving Oxygen and Sorbed Moisture //Advanced materials. – 2009. – T. 21. – №. 46. – C. 4747-4752.
107. Boltalina O. V. et al. Perfluoroalkylfullerenes //Chemical reviews. – 2015. – T. 115. – №. 2. – C. 1051-1105.
108. Dang X. D. et al. Aluminum oxide film as gate dielectric for organic FETs: Anodization and characterization //physica status solidi (a). – 2008. – T. 205. – №. 3. – C. 626-632.
109. Waldrip M. et al. Contact resistance in organic field-effect transistors: conquering the barrier //Advanced Functional Materials. – 2020. – T. 30. – №. 20. – C. 1904576.

110. Zschieschang U. et al. Separating the impact of oxygen and water on the long-term stability of n-channel perylene diimide thin-film transistors //Organic Electronics. – 2015. – T. 26. – C. 340-344.
111. Li D. et al. Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 4. – C. 042105.
112. Tokunaga K., Ohmori S., Kawabata H. Theoretical study on possible usage of difluoromethylene fullerenes as electron-transport materials //Thin solid films. – 2009. – T. 518. – №. 2. – C. 477-480.
113. Mort J. et al. Electrical conductivity studies of undoped solid films of C60/70 //Chemical physics letters. – 1991. – T. 186. – №. 2-3. – C. 284-286.
114. Srdanov V. I., Lee C. H., Sariciftci N. S. Spectral and photocarrier dynamics in thin films of pristine and alkali-doped C60 //Thin Solid Films. – 1995. – T. 257. – №. 2. – C. 233-243.
115. Yao B. et al. Photoresponsivity enhancement of pentacene organic phototransistors by introducing C60 buffer layer under source/drain electrodes //Applied Physics Letters. – 2012. – T. 101. – №. 16. – C. 163301.
116. Weaver J. H. Electronic structures of C60, C70 and the fullerides: Photoemission and inverse photoemission studies //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1992. – T. 53. – №. 11. – C. 1433-1447.
117. Itaka K. et al. High-mobility C60 field-effect transistors fabricated on molecular-wetting controlled substrates //Advanced Materials. – 2006. – T. 18. – №. 13. – C. 1713-1716.
118. Peng Y. et al. Broad spectral response photosensitive organic field-effect transistors realized by the hybrid planar-bulk heterojunction composed of three molecules with complementary optical absorption //Organic Electronics. – 2017. – T. 43. – C. 27-32.
119. Du L. et al. Toward facile broadband high photoresponse of fullerene based phototransistor from the ultraviolet to the near-infrared region //Carbon. – 2016. – T. 96. – C. 685-694.



120. Huang F. et al. Towards high performance broad spectral response fullerene based photosensitive organic field-effect transistors with tricomponent bulk heterojunctions //Carbon. – 2017. – T. 118. – C. 666-674.
121. Grinblat G. et al. Hierarchical ZnO nanostructures: Growth mechanisms and surface correlated photoluminescence //Applied Physics Letters. – 2012. – T. 100. – №. 23. – C. 233116.
122. Crone B. et al. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors //Nature. – 2000. – T. 403. – №. 6769. – C. 521-523.
123. Klauk H. et al. Ultralow-power organic complementary circuits //nature. – 2007. – T. 445. – №. 7129. – C. 745-748.
124. Gundlach D. J. et al. High mobility n-channel organic thin-film transistors and complementary inverters //Journal of Applied Physics. – 2005. – T. 98. – №. 6. – C. 064502.
125. Crone B. K. et al. Design and fabrication of organic complementary circuits //Journal of Applied Physics. – 2001. – T. 89. – №. 9. – C. 5125-5132.
126. Gelinck G. H. et al. Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors //Nature materials. – 2004. – T. 3. – №. 2. – C. 106-110.
127. McCulloch I. et al. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility //Nature materials. – 2006. – T. 5. – №. 4. – C. 328-333.
128. Newman C. R. et al. Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors //Chemistry of materials. – 2004. – T. 16. – №. 23. – C. 4436-4451.
129. Jones B. A. et al. High-mobility air-stable n-type semiconductors with processing versatility: dicyanoperylene-3, 4: 9, 10-bis (dicarboximides) //Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – T. 43. – №. 46. – C. 6363-6366.

130. Anthopoulos T. D. et al. Air-Stable n-Channel Organic Transistors Based on a Soluble C84 Fullerene Derivative //Advanced materials. – 2006. – T. 18. – №. 13. – C. 1679-1684.

131. Chikamatsu M. et al. Correlation of molecular structure, packing motif and thin-film transistor characteristics of solution-processed n-type organic semiconductors based on dodecyl-substituted C60 derivatives //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2006. – T. 182. – №. 3. – C. 245-249.

132. Lee T. W. et al. All-solution-processed n-type organic transistors using a spinning metal process //Advanced materials. – 2005. – T. 17. – №. 18. – C. 2180-2184.

133. Wöbkenberg P. H. et al. High mobility n-channel organic field-effect transistors based on soluble C60 and C70 fullerene derivatives //Synthetic Metals. – 2008. – T. 158. – №. 11. – C. 468-472.

134. Wienk M. M. et al. Efficient methano [70] fullerene/MDMO-PPV bulk heterojunction photovoltaic cells //Angewandte Chemie. – 2003. – T. 115. – №. 29. – C. 3493-3497.

135. Anthopoulos T. D. DM d. Leeuw, E. Cantatore, S. Setayesh, EJ Meijer, C. Tanase, JC Hummelen and PWM Blom //Appl. Phys. Lett. – 2004. – T. 85. – C. 4205-4207.

136. Anthopoulos T. D. et al. Organic complementary-like inverters employing methanofullerene-based ambipolar field-effect transistors //Applied Physics Letters. – 2004. – T. 85. – №. 18. – C. 4205-4207.

137. Waldauf C. Scheme 9 P. Schilinsky, M. Perisutti, J. Hauch and CJ Brabec //Adv. Mater. – 2003. – T. 15. – C. 2084.

138. Anthopoulos T. D. et al. Solution processible organic transistors and circuits based on a C 70 methanofullerene / //Journal of applied physics. – 2005. – T. 98. – №. 5. – C. 054503.

139. Zhang X. H., Domercq B., Kippelen B. High-performance and electrically stable C 60 organic field-effect transistors / X.H. Zhang, B. Domercq, B. Kippelen //Applied Physics Letters. – 2007. – T. 91. – №. 9. – C. 092114.
140. Gundlach D. J. An experimental study of contact effects in organic thin film transistors / D.J. Gundlach, L. Zhou, J.A. Nichols, T.N. Jackson, P.V. Necliudov, M.S. Shur //Journal of Applied Physics. – 2006. – T. 100. – №. 2. – C. 024509.
141. Haddon R. C. C70 thin film transistors / R.C. Haddon //Journal of the American Chemical Society. – 1996. – T. 118. – №. 12. – C. 3041-3042.
142. Haddock J. Fullerene based n-type organic thin-film transistors / J. Haddock, B. Domercq, B. Kippelen //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2005. – T. 871.
143. Peet J. et al. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols / J. Peet, J.Y. Kim, N. E.Coates, W. L Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G.C. Bazan // Nature materials. – 2007. – T. 6. – №. 7. – C. 497-500.
144. Kim J. Y. et al. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by all-solution processing / J.Y. Kim, K. Lee, N.E. Coates, D. Moses, T. Q. Nguyen, M. Dante, A.J. Heeger // Science. – 2007. – T. 317. – №. 5835. – C. 222-225.
145. Frolova L. A. Photoswitchable organic field-effect transistors and memory elements comprising an interfacial photochromic layer / L.A. Frolova, P.A.Troshin, D.K. Susarova, A.V. Kulikov, N.A. Sanina, S.M. Aldoshin, // Chemical Communications. – 2015. – T. 51. – №. 28. – C. 6130-6132.
146. Orgiu E. 25th anniversary article: organic electronics marries photochromism: generation of multifunctional interfaces, materials, and devices / E. Orgiu, P. Samori //Advanced Materials. – 2014. – T. 26. – №. 12. – C. 1827-1845.

147. Shallcross R. C. Photochromic transduction layers in organic memory elements / R. C. Shallcross, P. Zacharias, A. Koehnen, P. O. Koerner, E. Maibach and K. Meerholz // *Adv. Mater.* – 2013. – N 25. – P. 469.

148. Li Y. R. Design of rewritable and read-only non-volatile optical memory elements using photochromic spiropyran-based salts as light-sensitive materials / Y. R. Li, H.T. Zhang, C.M. Qi and X. F. Guo // *Mater. Chem.* – 2012. – N 22. – P. 4261.

149. Shen Q. et al. Conformation-induced electrostatic gating of the conduction of spiropyran-coated organic thin-film transistors // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – T. 113. – №. 24. – C. 10807-10812.

150. Crivillers N. et al. Optical modulation of the charge injection in an organic field-effect transistor based on photochromic self-assembled-monolayer-functionalized electrodes // *Advanced Materials.* – 2011. – T. 23. – №. 12. – C. 1447-1452.

151. Ruiz R. et al. Thickness dependence of mobility in pentacene thin-film transistors // *Advanced Materials.* – 2005. – T. 17. – №. 14. – C. 1795-1798.

152. Zhang H. et al. Interface engineering of semiconductor/dielectric heterojunctions toward functional organic thin-film transistors // *Nano letters.* – 2011. – T. 11. – №. 11. – C. 4939-4946.

153. Shen W. et al. The photoinduced formation of gold nanoparticles in a mesoporous titania gel monolith // *Nanotechnology.* – 2009. – T. 20. – №. 10. – C. 105605.

154. Gemayel M. E. et al. Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices // *Nature communications.* – 2015. – T. 6. – №. 1. – C. 6330.

155. Fu L. N. et al. Photoresponsive organic field-effect transistors involving photochromic molecules // *Chinese Chemical Letters.* – 2016. – T. 27. – №. 8. – C. 1319-1329.

156. Park H. et al. Nanomechanical oscillations in a single-C60 transistor //Nature. – 2000. – T. 407. – №. 6800. – C. 57-60.
157. Bartic C., Campitelli A., Borghs S. Field-effect detection of chemical species with hybrid organic/inorganic transistors //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 82. – №. 3. – C. 475-477.
158. Gaponik N. P. et al. A polyaniline-based microelectrochemical transistor with an electrocatalytic gate //Mendeleev communications. – 1997. – T. 7. – №. 2. – C. 70-71.
159. Dabke R. B. et al. An ion-activated molecular electronic device //Analytical chemistry. – 1997. – T. 69. – №. 4. – C. 724-727.
160. Loi A., Manunza I., Bonfiglio A. Flexible, organic, ion-sensitive field-effect transistor //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 10. – C. 103512.
161. Nilsson D. et al. An all-organic sensor–transistor based on a novel electrochemical transducer concept printed electrochemical sensors on paper //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – T. 86. – №. 2-3. – C. 193-197.
162. Crone B. K. et al. Organic oscillator and adaptive amplifier circuits for chemical vapor sensing //Journal of applied physics. – 2002. – T. 91. – №. 12. – C. 10140-10146.
163. Li D. et al. Humidity effect on electrical performance of organic thin-film transistors //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 4. – C. 042105.
164. Qiu Y. et al. H<sub>2</sub>O effect on the stability of organic thin-film field-effect transistors //Applied Physics Letters. – 2003. – T. 83. – №. 8. – C. 1644-1646.
165. Zhu Z. T. et al. Humidity sensors based on pentacene thin-film transistors //Applied Physics Letters. – 2002. – T. 81. – №. 24. – C. 4643-4645.
166. Torsi L. et al. NTCDA organic thin-film-transistor as humidity sensor: weaknesses and strengths //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – T. 77. – №. 1-2. – C. 7-11.
167. Bouvet M. et al. Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – T. 73. – №. 1. – C. 63-70.

168. Bouvet M. et al. Detection and titration of ozone using metallophthalocyanine based field effect transistors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2001. – T. 72. – №. 1. – C. 86-93.

169. Hu W. et al. The gas sensitivity of a metal-insulator-semiconductor field-effect-transistor based on Langmuir–Blodgett films of a new asymmetrically substituted phthalocyanine //Thin Solid Films. – 2000. – T. 360. – №. 1-2. – C. 256-260.

170. Mabeck J. T. et al. Microfluidic gating of an organic electrochemical transistor //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 87. – №. 1. – C. 013503.

171. Zhu Z. T. et al. A simple poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)/poly (styrene sulfonic acid) transistor for glucose sensing at neutral pH //Chemical communications. – 2004. – №. 13. – C. 1556-1557.

172. Battaglini F., Bartlett P. N., Wang J. H. Covalent attachment of osmium complexes to glucose oxidase and the application of the resulting modified enzyme in an enzyme switch responsive to glucose //Analytical chemistry. – 2000. – T. 72. – №. 3. – C. 502-509.

173. Wang L., Fine D., Dodabalapur A. Nanoscale chemical sensor based on organic thin-film transistors //Applied Physics Letters. – 2004. – T. 85. – №. 26. – C. 6386-6388.

174. Someya T. et al. Integration and response of organic electronics with aqueous microfluidics //Langmuir. – 2002. – T. 18. – №. 13. – C. 5299-5302.

175. Bartic C. et al. Monitoring pH with organic-based field-effect transistors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2002. – T. 83. – №. 1-3. – C. 115-122.

176. Torsi L. et al. Multi-parameter gas sensors based on organic thin-film-transistors //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2000. – T. 67. – №. 3. – C. 312-316.

177. Bartlett P. N. Measurement of low glucose concentrations using a microelectrochemical enzyme transistor //Analyst. – 1998. – T. 123. – №. 2. – C. 387-392.