

УДК 539.216.2

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-1-31-38

**КОМПОЗИТНЫЕ И НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ
НА ОСНОВЕ СУКЦИНАМИДА ХИТОЗАНА**

© Р.Б. Салихов, И.Н. Муллағалиев, Т.Р. Салихов, А.Д. Остальцова

В настоящее время разработка композиционных и нанокompозитных материалов на основе природных полимеров привлекает все большее внимание ученых. В данной статье рассматриваются исследования композиционных и нанокompозитных тонкопленочных структур на основе сукцинамида хитозана, полученных с использованием различных наполнителей, таких как оксид графена, однослойные углеродные нанотрубки и углеродные адсорбенты. С помощью использования атомно-силовой микроскопии было показано, что композитные сенсоры на основе сукцинамида хитозана и различных углеродсодержащих частиц обладают достаточной эффективной площадью поверхности и скоростью переноса электронов, что позволяет рассматривать их как высокоперспективные материалы для создания в будущем полевых транзисторов. Также была изучена морфология поверхности пленок. С помощью сканирующего электронного микроскопа с программным обеспечением получены изображения поверхности интересующих полимеров. Полученные результаты были использованы для создания полевых транзисторов на основе рассматриваемых пленок в качестве транспортного слоя. Была проведена оценка подвижности носителей заряда и получены следующие значения: $\mu(\text{SCTS}) = 0.173 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-GO}) = 0.509 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-CP}) = 0.269 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-CB}) = 0.351 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-SWCNT}) = 0.713 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Ключевые слова: тонкие пленки, сукцинамид хитозана, полевой транзистор, подвижность носителей заряда.

Введение. Количество научных исследований в различных областях растет с каждым годом, что приводит к разработке новых технологий. Особый интерес представляет полимерная электроника, которая обладает высокой энергоэффективностью и основана на использовании новых полимерных соединений в виде тонких пленок наноразмерной толщины [1]. Для создания этих устройств используются различные органические соединения, но они не всегда обладают достаточной электропроводностью [2], поэтому требуются композитные и нанокompозитные структуры на основе полимеров. Гибкая органическая электроника началась с полупроводниковых устройств на основе тонких пленок органических материалов, а затем перешла к гибридным и нанокompозитным материалам. Это передовые материалы, которые

улучшают характеристики устройств и снижают себестоимость производства по сравнению с традиционными неорганическими материалами. [3]. Современное производство нанокompозитов стремительно растет благодаря их уникальным характеристикам, и эти материалы находят применение в авиационной промышленности и других областях. Выбор материалов, используемых в нанокompозитах, очень важен для получения желаемых результатов [4]. Углеродные частицы различной структуры являются доступным наноматериалом с подходящими морфологическими и электронными свойствами для использования в электронике [5], электрохимических сенсорах [6] и биосенсорах [7]. Нанокompозиты с углеродными частицами и полимерными матрицами являются перспективными материалами с большим потенциалом для

САЛИХОВ Ренат Баязитович – д.ф.-м.н., Уфимский университет науки и технологий,
e-mail: salikhovrb@yandex.ru

МУЛЛАГАЛИЕВ Ильнур Наилевич, Уфимский университет науки и технологий,
e-mail: ilnur9409@mail.ru

САЛИХОВ Тимур Ренатович – к.ф.-м.н., Уфимский университет науки и технологий,
e-mail: timur-salikhov@yandex.ru

ОСТАЛЬЦОВА Анастасия Дмитриевна, Уфимский университет науки и технологий,
e-mail: nastia.ostaltsova@yandex.ru

использования в электронике благодаря своим высоким термическим, электрическим и механическим свойствам. Углеродные частицы как эффективный нанонаполнитель способны улучшать электропроводность полимеров [8], благодаря высокой химической стабильности они устойчивы к окислительным и коррозионным процессам, обладают биосовместимостью, что очень важно при создании датчиков, имплантируемых в живые организмы. Известно, что оксид графена обладает антибактериальными свойствами, благодаря чему он нашел применение в медицине при создании антимикробных покрытий, биосенсоров и протезов [9]. Наноккомпозиты с углеродными нанотрубками и полимерными матрицами представляют собой класс перспективных материалов с большим потенциалом для использования в электронике благодаря своим высоким термическим, электрическим и механическим свойствам [10]. Недавно возросший интерес к графену сократил использование углеродных нанотрубок в электронике. Полимерно-графеновые наноккомпозиты состоят из полимерных матриц и графена. Это передовые материалы, вызвавшие интерес исследователей, разрабатывающих новые устройства и системы [11]. Выбор проводящего полимера имеет решающее значение при создании гибких органических электронных устройств, поскольку не все полимеры обладают необходимой биосовместимостью. Весьма перспективными в этом направлении являются природные и синтетические биосовместимые полимеры, включая хитозан и его производные, которые имеют широкое биомедицинское применение [12]. Авторы [13] создали укрепленные гиперразветвленные нано микрокомпозиты на основе хитозана для лечения множественных бактериальных инфекций. Натриевая соль сукцинамида хитозана (SCTS) представляется перспективным материалом для создания композитов с необходимыми физико-химическими характеристиками, такими как хорошая электропроводность, биосовместимость, простота изготовления и нетоксичность [14]. Создание эффективных сенсорных платформ с улучшенными электроаналитическими параметрами и полевых транзисторов с хорошими выходными и передаточными характеристиками иллюстрирует перспективы практического использования этих тонкопленочных структур в современной электронике [15].

Целью данной статьи было исследование композитных и наноккомпозитных тонкопленочных структур на основе SCTS с различными углеродсодержащими наполнителями, такими как оксид графена (GO), углеродные нанотрубки (SWCNT), углеродные адсорбенты CarboblackC (CB) и Carborpack (CP). Кроме того, целью данного исследования было создание тонкопленочных полевых транзисторов на основе данных структур и измерение их основных характеристик.

Экспериментальная часть.

Методика. Образцы полевых транзисторов (рис. 1) были изготовлены из композитов на основе SCTS (SCTS-GO, CP, CB, SWCNT). Образцы полевых транзисторов построены на стеклянной подложке, содержащей слой ИТО (затвор). Перед созданием диэлектрических пленок подложки отжигались в печи при температуре 350°C. В качестве диэлектрика создавались пленки AlOx (300 нм). Пленки AlOx создавались центрифугированием из раствора при 2000 об/мин в течение 30 секунд с последующим отжигом в печи в течение 1 часа при температуре 350°C. Поверх диэлектрика затвора наносились два алюминиевых электрода, сток и исток толщиной 500 нм. В область зазора методом центрифугирования наносился слой полупроводникового материала одного из четырех перечисленных выше типов. Зазор между контактами стока и истока составлял 50 мкм, а длина зазора – 2 мм. Для измерения вольт-амперных характеристик использовались следующие приборы: блок питания Mastech HY3005D-2 и мультиметр Tektronix DMM-4020 в качестве амперметра.

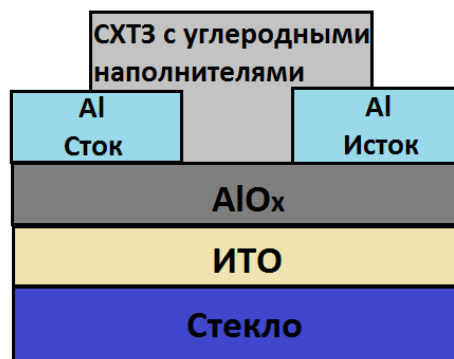
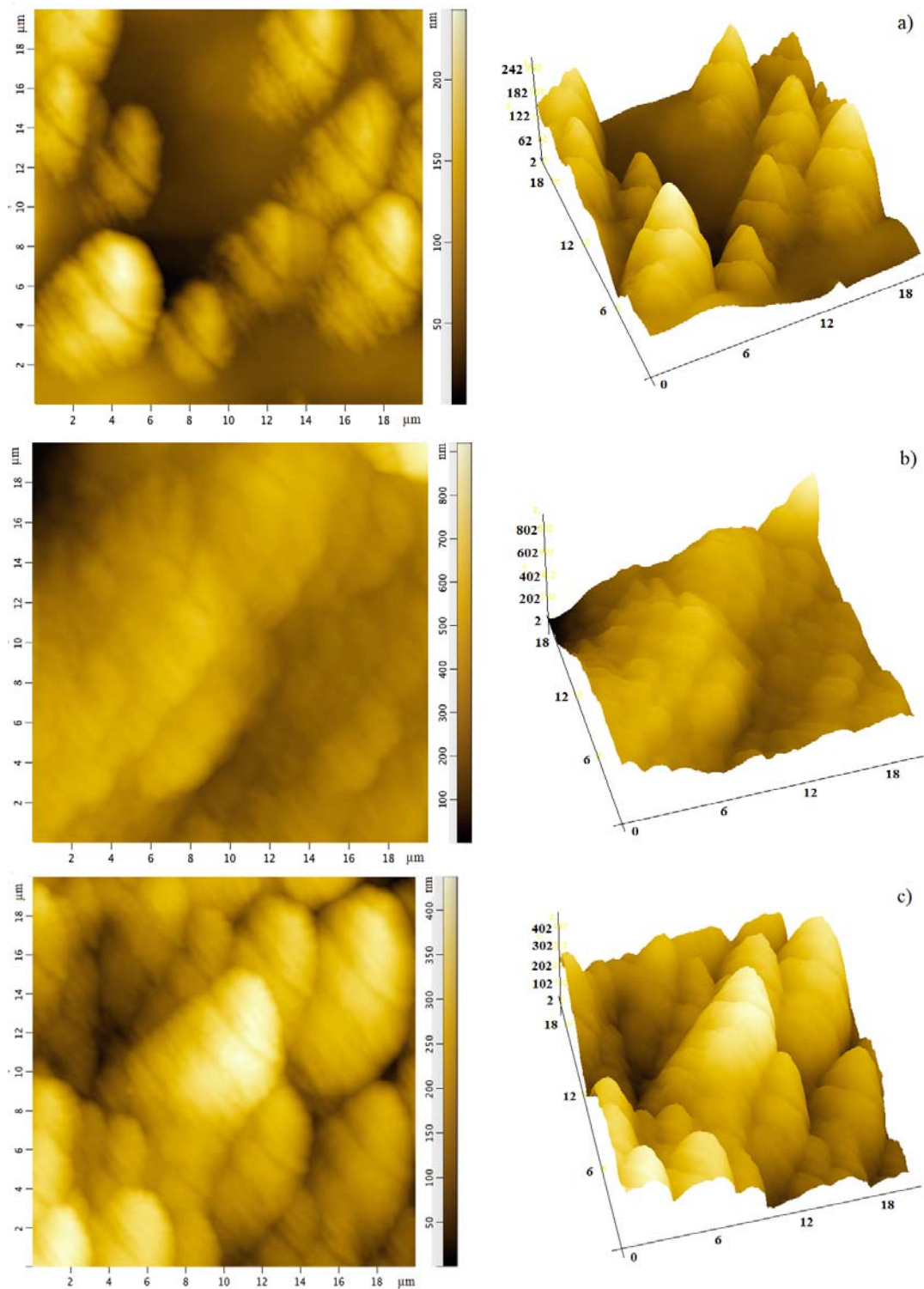


Рис. 1. Структура экспериментального полевого транзистора

Результаты и обсуждение. Таким образом, проведенные исследования показали, что композитные сенсоры на основе SCTS и различных углеродсодержащих частиц обладают достаточной эффективной площадью поверхности и скоростью переноса электронов, что позволяет рассматривать их как высокоперспективные материалы для создания в будущем по-

левых транзисторов. Атомно-силовой микроскоп используется для получения изображений с высоким разрешением и точностью, а также для исследования структуры поверхности образцов. На нем была изучена морфология поверхности пленок. АСМ-изображения, полученные с помощью Nanoeducator II, представлены на рис. 2.



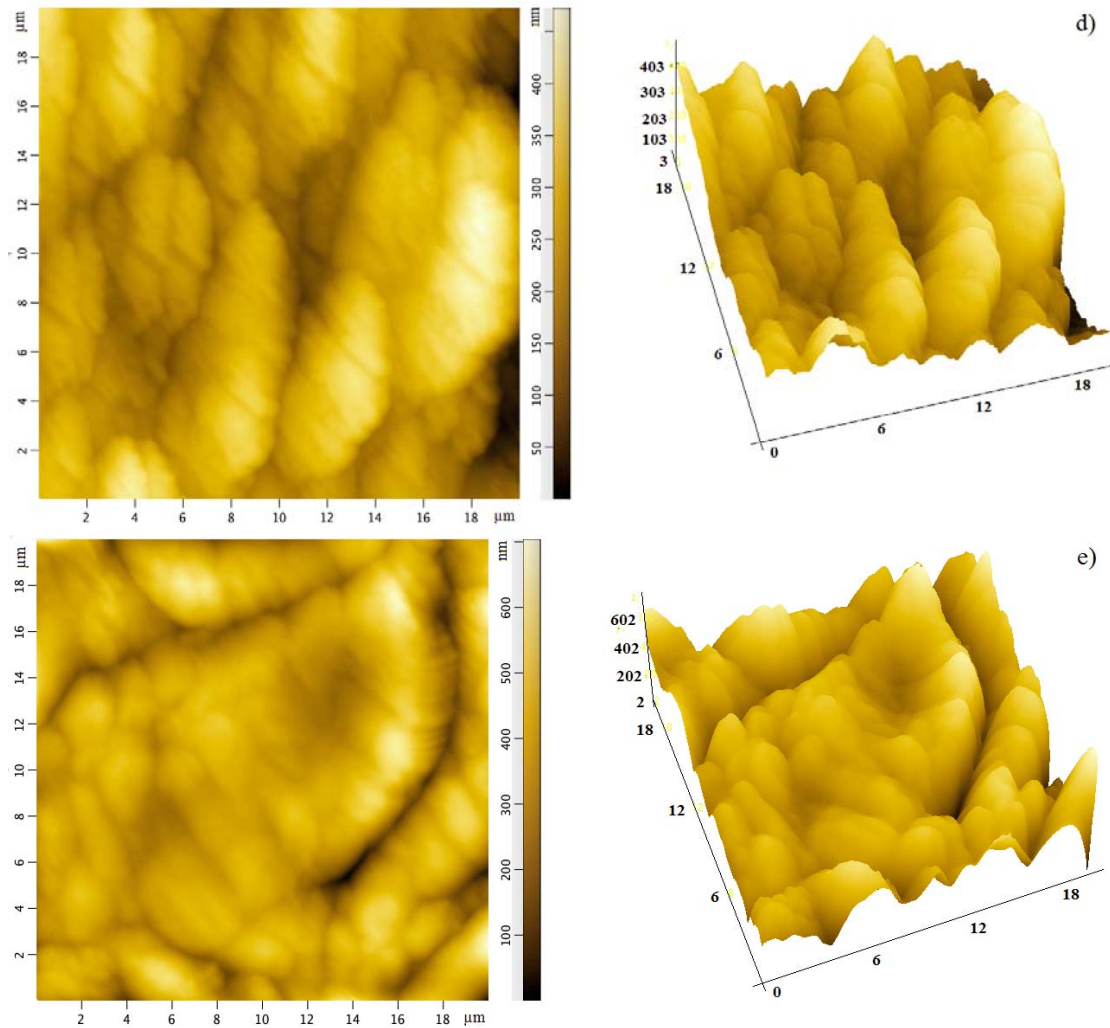


Рис. 2. АСМ-изображение: *a* – SCTS; *b* – SCTS-CP; *c* – SCTS-CB; *d* – SCTS-GO; *e* – SCTS-SWCNT. Размеры скана: 20 на 20 микрон

Шероховатость поверхности увеличивает площадь контакта материала с окружающей средой, что особенно важно для газовых сенсоров и полевых транзисторов. Чем больше шероховатость, тем больше активных центров доступно для адсорбции молекул газа, что повышает чувствительность устройства. Неровная поверхность может способствовать более избирательному взаимодействию с определенными газами, что улучшает селективность транзистора. С помощью программы Gwyddion была рассчитана среднеквадратичная шероховатость поверхности пленок на площади 20 на 20 микрон, которая представлена на диаграмме (рис. 3).

Значения шероховатости образцов оказывают значительное влияние на функциональные свойства материалов, особенно в контексте разработки сенсоров и тонкопленочных устройств.

Контроль шероховатости позволяет оптимизировать такие параметры, как чувствительность, селективность, электрические и механические свойства, что делает ее важным параметром при проектировании и производстве современных материалов и устройств.

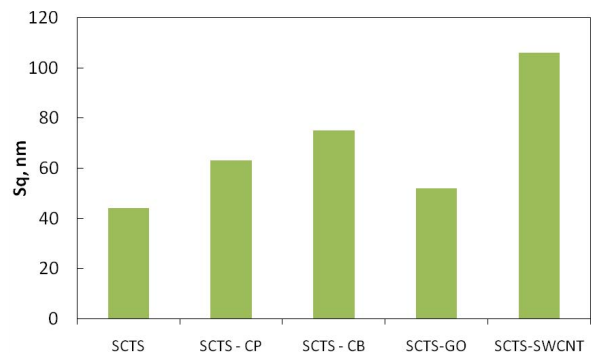


Рис. 3. Шероховатость поверхности образцов

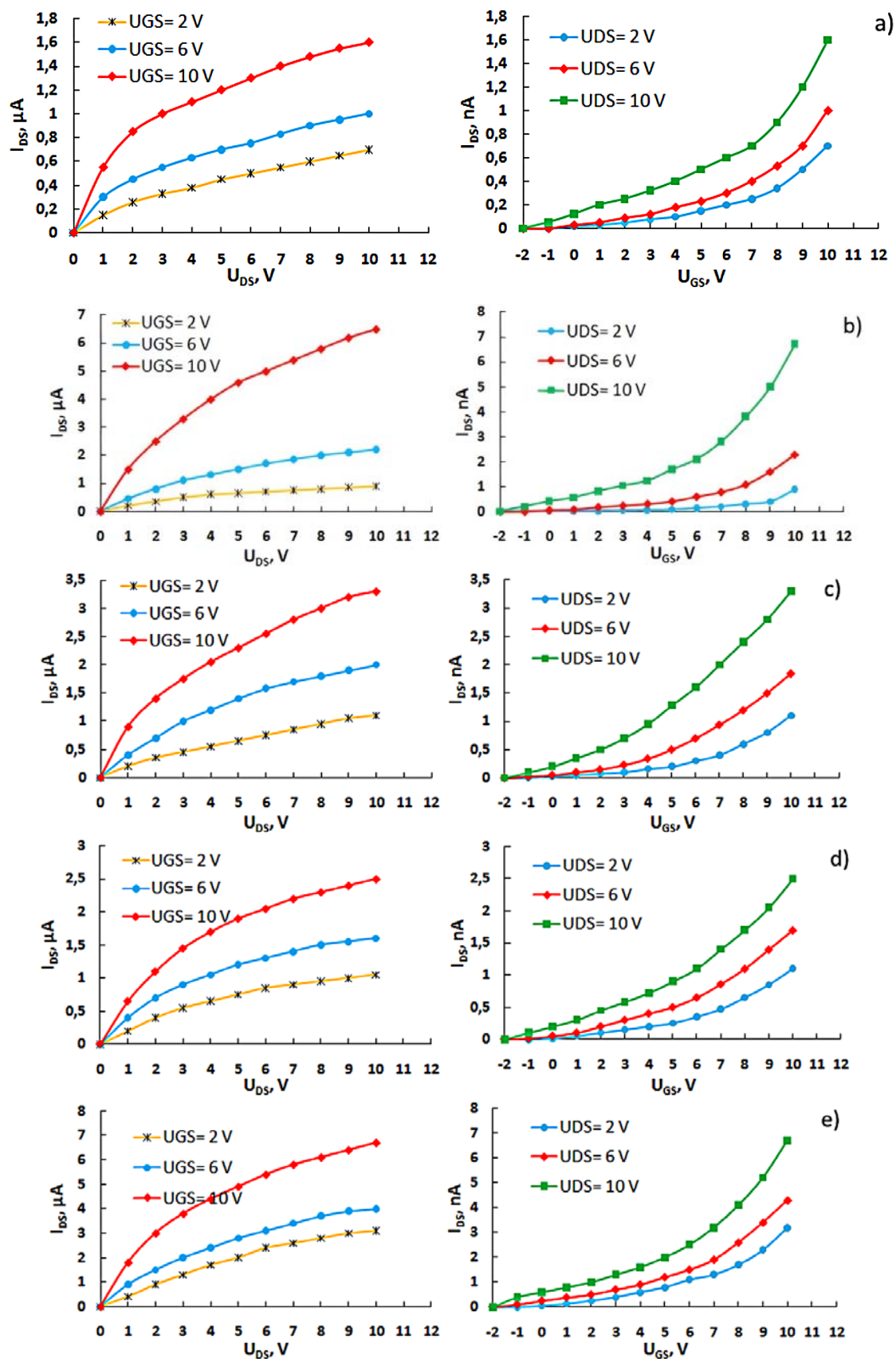


Рис. 4. Выходные и передаточные характеристики полевого транзистора с активным слоем: *a* – SCTS; *b* – SCTS-GO; *c* – SCTS-CP; *d* – SCTS-CB; *e* – SCTS-SWCNT

Шероховатость может влиять на электрические свойства материала, особенно в тонкопленочных структурах. Например, в композитных материалах, таких как полимеры с углеродными нанотрубками или оксидом графена, шероховатость может изменять проводимость за счет изменения контактов между частицами. Вольтамперные характеристики (рис. 4) полевых транзисторов получены с использованием схемы измерений с общим источником на открытом воздухе при комнатной температуре.

Выходной ток контролируется при положительном смещении на затворе, что свидетельствует об электронном типе проводимости в исследуемых нанокompозитных пленках. Пленки из комплекса SCTS без добавок демонстрируют наименьшую подвижность носителей заряда.

С использованием формулы (1) определена подвижность носителей заряда полученных полевых транзисторов.

$$\mu = \frac{I_{DS}}{\frac{W}{L} \cdot C \cdot (V_G - V_{th} - \frac{V_{DS}}{2}) \cdot V_{DS}}, \quad (1)$$

где W – ширина канала, L – длина канала, C – емкость на квадратную площадь затворного диэлектрика AlOX (для толщины 500 нм $C=7.1$ нФ/см²), V_G – напряжение на затворе, V_{DS} – напряжение между стоком и истоком, V_{th} – пороговое напряжение. Пороговое напряжение V_{th} находится из графиков зависимости текущего корня $I_{DS}^{1/2}$ от напряжения V_{DS} при $V_G = \text{const}$. Расчет показал, что подвижность носителей заряда имеет следующие значения, представленные на рис. 5.

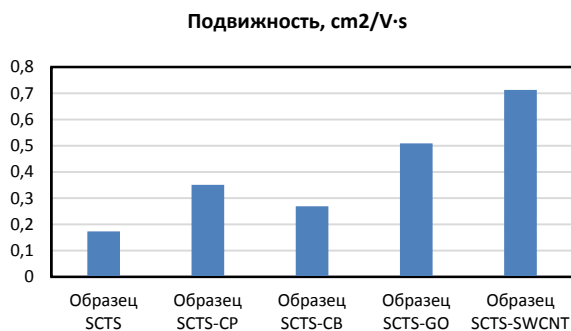


Рис. 5. Подвижность носителей заряда образцов

Погрешность расчетных значений составила около 10%. Значения подвижности в 3–4 раза превышали значения подвижности, полученные для пленок SCTS.

Определялась крутизна вольтамперных характеристик (рис. 6) при $\Delta U=6$ от $U=4$ В до

$U=10$ В и соответствующие им токи. Выявлено большее влияние управляющего напряжения в транзисторах с транспортным слоем SCTS-SWCNT. Это указывает на то, что небольшое изменение напряжения затвора оказывает наибольшее влияние на ток стока в этом образце, то есть он является наиболее эффективным усилителем среди представленных.

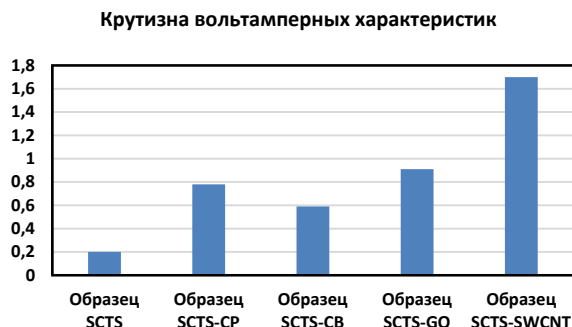


Рис. 6. Крутизна вольтамперных характеристик исследуемых образцов

С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA LMS с программным обеспечением TESCAN Essence получены изображения поверхности интересующих полимеров (рис. 7).

Анализ морфологии поверхности исследуемых образцов на рис. 7 показывает, что при добавлении углеродных нанотрубок появляется волокнистая структура, что улучшает проводимость образцов. На образцах с добавлением SCTS-GO и SCTS-CP мы видим однородную зернистую структуру, что соответствует средним значениям проводимости. Что касается чистых SCTS и SCTS-CB, то в первом случае пленка не структурирована, а для SCTS-CB она настолько неоднородна, что, по-видимому, и объясняет низкую проводимость этих образцов.

Заключение. Создание эффективных сенсорных платформ с улучшенными параметрами и полевых транзисторов с хорошими выходными и передаточными характеристиками иллюстрирует перспективы практического использования этих тонкопленочных структур в современной электронике. Разработанные композитные и нанокompозитные сенсоры обладают достаточно высокой скоростью переноса электронов и высокой эффективной площадью поверхности, что позволяет использовать их в дальнейших исследованиях по созданию высокоэффективных сенсорных платформ. Изучаемые пленки были

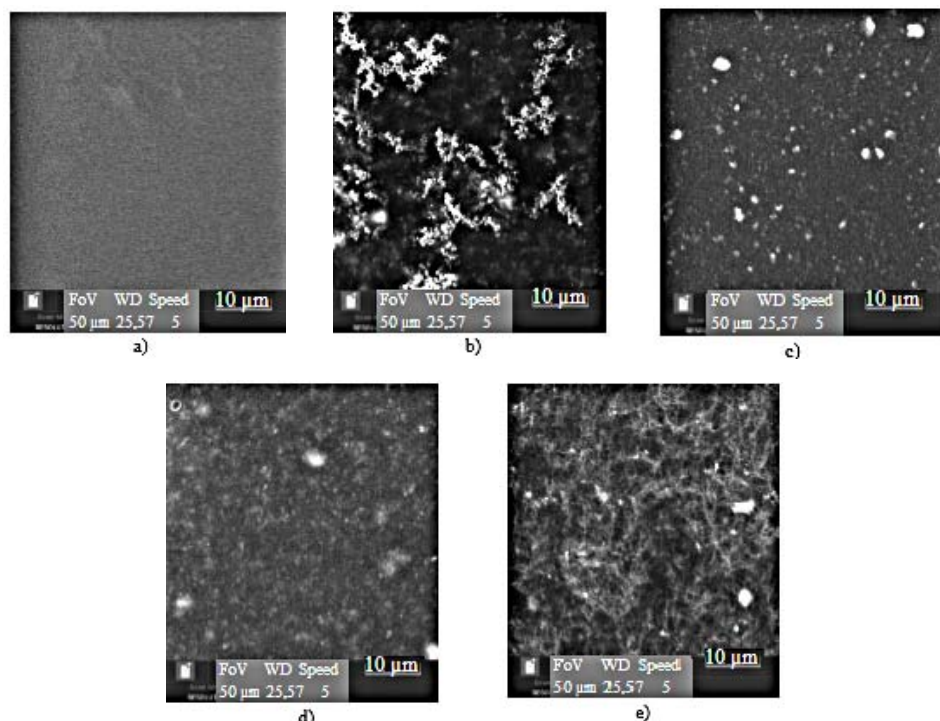


Рис. 7. СЭМ-изображения микроструктур пленочных образцов: *a* – SCTS; *b* – SCTS-CB; *c* – SCTS-CP; *d* – SCTS-GO; *e* – SCTS-SWCNT

использованы для изготовления полевых транзисторов и измерены выходные и передаточные характеристики последних. Оценена подвижность носителей заряда и получены следующие значения: $\mu(\text{SCTS}) = 0.173 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-GO}) = 0.509 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-CP}) = 0.269 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-CB}) = 0.351 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$; $\mu(\text{SCTS-SWCNT}) = 0.713 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Образец SCTS-SWCNT демонстрирует наилучшие характеристики, что делает его перспективным для приложений, требующих высокого усиления.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания (код научной темы FZWU-2023-0002).

Литература

1. Li P., Zhang Y., Zheng Z. Polymer assisted metal deposition (PAMD) for flexible and wearable electronics: principle, materials, printing, and devices. *Adv. Mater.* 2019; 31: 1902987. <https://doi.org/10.1002/adma.201902987>
2. Andriianova A.N., Salikhov R.B., Latypova L.R., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Mustafin A.G. The structural factors affecting the sensory properties of polyaniline derivatives. *Sustain Energy Fuels* 2022; 6: 3435–3445. <https://doi.org/10.1039/D2SE00405D>
3. Tuktarov A.R., Salikhov R.B., Khuzin A.A., Safargalin I.N., Mullagaliev I.N., Venidiktova O.V., Dzhemilev U.M. Optically controlled field effect transistors based on photochromic spiropyran and fullerene C60 films. *Mendeleev Commun* 2019; 29: 160–162. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.03.014>
4. Bunakov A., Lachinov A., Salikhov R. Current-voltage characteristics of thin poly (biphenyl-4-ylphthalide) films. *Macromol Symp* 2004; 212: 387–392. <https://doi.org/10.1002/masy.200450847>
5. Collins G., Avouris P. Nanotubes for Electronics. *Sci Am* 2000; 283: 62–69. <https://doi.org/10.1038/scientificamerican1200-62>
6. Abdel-Karim R., Reda Y., Abdel-Fattah A. Nanostructured Materials-Based Nanosensors. *J Electrochem Soc* 2020; 167: 037554. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab67aa>
7. Salikhov R.B., Gaskarova A.A., Salikhov T.R., Ostaltsova A.D., & Yumalin T.T. (2023). Polyaniline Derivatives for Chemical Sensors of Ammonia Vapor. *Chemistry Proceedings*, 14(1), 15.
8. Kennel E.B. Electrical properties of nanoparticle-filled polymers. *Polymer nanocomposites handbook*. CRC Press 2009: 16.
9. Singh D.P., Herrera C.E., Singh B., Kumar Dr R. Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications. *Mater Sci Eng* 2018; 86: 173–197. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.01.004>
10. Silva S.R., Beliatas M.J., Jayawardena K.D., Mills C.A., Rhodes R., Rozanski L.J. *Handbook of flexible organic electronics: materials, manufacturing and applications* 2014; 57: 110.

11. Bello S.A., Durowaye S., Kolawole M.Y. Electronics, optical, and thermal management applications of nanocomposites in aeronautics. Polymeric Nanocomposites with Carbonaceous Nanofillers for Aerospace Applications 2022: 187. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99657-0.00015-6>

12. Domard A., Domard M. Chitosan: structure-properties relationship and biomedical applications. Polymeric biomaterials 2001; 2: 187–212.

13. Abd Elsalam E.A., Shabaiek H.F., Abdelaziz M.M., Khalil I.A., El-Sherbiny I.M. Fortified hyperbranched PEGylated chitosan-based nano-in-micro composites for treatment of multiple bacterial infections.

Int J Bio Macromol 2020; 148: 1201–1210. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.164>

14. Kolesov S.V., Gurina M.S., Mudarisova R.K. Specific features of the formation of aqueous nanodispersions of interpolyelectrolyte complexes based of chitosan and chitosan succinimide, Russ J Gen Chem 2018; 88: 1694–1698.

15. Salikhov R.B., Mustafin A.G., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Andriianova A.N., Latypova L.R., & Sharafullin I.F. Photoconductivity of Thin Films Obtained from a New Type of Polyindole. Materials, 2022, 15(1), 228.



COMPOSITE AND NANOCOMPOSITE THIN-FILM STRUCTURES BASED ON CHITOSAN SUCCINAMIDE

© R.B. Salikhov, I.N. Mullagaliev, T.R. Salikhov, A.D. Ostaltsova

Ufa University of Science and Technology,
32, ulitsa Zaki Validi, 450076, Ufa, Russian Federation

Currently, the development of composite and nanocomposite materials based on natural polymers attracts increasing attention of scientists. This article discusses the studies of composite and nanocomposite thin-film structures based on chitosan succinamide obtained using various fillers, such as graphene oxide, single-walled carbon nanotubes and carbon adsorbents. Using atomic force microscopy, it was shown that composite sensors based on chitosan succinamide and various carbon-containing particles have a sufficient effective surface area and electron transfer rate, which allows them to be considered as highly promising materials for the creation of field-effect transistors in the future. The surface morphology of the films was also studied. Using a scanning electron microscope with software, images of the surface of the polymers of interest were obtained. The results were used to create field-effect transistors based on the films under consideration as a transport layer. The mobility of charge carriers was assessed and the following values were obtained: $\mu(\text{SCTS}) = 0.173 \text{ cm}^2/\text{V s}$; $\mu(\text{SCTS-GO}) = 0.509 \text{ cm}^2/\text{V s}$; $\mu(\text{SCTS-CP}) = 0.269 \text{ cm}^2/\text{V s}$; $\mu(\text{SCTS-CB}) = 0.351 \text{ cm}^2/\text{V s}$; $\mu(\text{SCTS-SWCNT}) = 0.713 \text{ cm}^2/\text{V s}$.

Keywords: thin films, chitosan succinamide, field-effect transistor, charge carrier mobility.