

УДК 539.216.2

DOI: 10.31040/2222-8349-2025-0-1-39-44

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИАНИЛИНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

© Т.Т. Юмалин, Р.Б. Салихов, Т.Р. Салихов

Представлены исследования, направленные на разработку новых материалов на основе углеродных нанотрубок и полимеров для использования в современной электронике. Углеродные нанотрубки, благодаря своим уникальным электрическим, механическим и фотофизическим свойствам, обладают большим потенциалом для создания оптоэлектронных устройств и тонкопленочных транзисторов. Было исследовано влияние структуры и морфологии материалов на их функциональные свойства, такие как электропроводимость и фотопроводимость. Эксперименты продемонстрировали значительное улучшение характеристик при использовании сополимеров полианилина и углеродных нанотрубок. В результате синтеза удалось получить тонкие пленки с высокой подвижностью носителей заряда и устойчивостью к внешним воздействиям. Эти материалы перспективны для применения в органической электронике, включая полевые транзисторы и фотодетекторы нового поколения. Представленные результаты подчеркивают возможности тонкой настройки свойств тонких пленок на основе углеродных нанотрубок и полимеров для создания устройств с заданными характеристиками.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, тонкие пленки, фотопроводимость, полианилин, органическая электроника, оптоэлектронные устройства, транзисторы.

Введение. Современные исследования в области материаловедения стремятся к созданию новых подходов к разработке электронных устройств с улучшенными характеристиками. Одной из ключевых задач является поиск материалов, которые могут обеспечить сочетание высокой проводимости, стабильности и уникальных фотофизических свойств. Развитие технологий на основе тонкопленочных транзисторов требует тщательного анализа и отбора таких материалов, обладающих оптимальными свойствами для их интеграции в электронные устройства.

Углеродные нанотрубки (УНТ) уже зарекомендовали себя как перспективный материал для использования в микроэлектронике благодаря их исключительным механическим и электрическим характеристикам. Эти наноструктуры отличаются высокой степенью упорядоченности, что обеспечивает низкое сопротивление и хорошую стабильность в различных условиях

эксплуатации. Технологии их синтеза и методы обработки позволяют создавать материалы с заданными параметрами, что делает УНТ незаменимыми в разработке транзисторов и других устройств, где важны высокая частота переключения и надежность [1–4].

С другой стороны, полимерные материалы, такие как полианилин (ПАНИ), привлекают внимание благодаря своим фотофизическим свойствам и возможности модификации структуры для достижения желаемых характеристик [5–7]. Такие материалы проявляют фотопроводимость и флуоресцентные свойства, что открывает возможности их применения в оптоэлектронике [8–9]. Простота синтеза и адаптивность полианилиновых пленок делают их удобными для интеграции в различные устройства.

Актуальность данной темы заключается в необходимости сравнительного анализа материалов с разными физико-химическими свойствами для выбора наиболее подходящих реше-

ЮМАЛИН Тимур Тальгатович, Уфимский университет науки и технологий,

e-mail: timur-sibay@mail.ru

САЛИХОВ Ренат Баязитович – д.ф.-м.н., Уфимский университет науки и технологий,

e-mail: salikhovrb@yandex.ru

САЛИХОВ Тимур Ренатович – к.ф.-м.н., Уфимский университет науки и технологий,

e-mail: timur-salikhov@yandex.ru

ний для современных электронных приложений. УНТ и ПАНИ представляют собой два примера подходов к созданию функциональных слоев транзисторов, каждый из которых обладает уникальными достоинствами. Это создает основу для дальнейшего исследования их свойств и разработки новых гибридных устройств.

Настоящая работа посвящена изучению этих материалов, а также анализу их потенциала для применения в различных электронных устройствах. Основное внимание уделено таким аспектам, как электрическая проводимость, фотопроводимость, а также морфологические и оптические свойства пленок. Эти исследования позволяют глубже понять возможности материалов и перспективы их применения в будущих разработках.

Материалы и методы. Для получения углеродных нанотрубок использовался метод пиролиза легких углеводородов при высоких температурах. Процесс проводился в лабораторной установке, состоящей из реактора, печи и системы охлаждения. В качестве исходного сырья использовался гексан, подаваемый со скоростью 50 мл/ч. Реакция проходила при температуре 500°C, с использованием никелевого катализатора, который синтезировался *in situ*. Катализатор вводился в реактор в количестве 0.1 г, что обеспечивало образование многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20–67 нм и длиной 500–600 нм [10].

После завершения реакции продукты охлаждались в системе конденсации, где газообразные и жидкие компоненты отделялись. Полученный углеродный материал извлекался из реактора и подвергался дополнительному анализу, включая сканирующую электронную микроскопию и Рамановскую спектроскопию для определения структуры и состава [11].

Полимерные пленки на основе полианилина и его сополимеров синтезировались методом окислительной полимеризации. Раствор анилина и его производных готовился в 1 М растворе HCl, после чего к нему добавлялся раствор аммонийного персульфата. Реакция проводилась при комнатной температуре в течение 24 часов. Полученный осадок отфильтровывался, многократно промывался деионизированной водой и сушился при температуре 60°C в вакууме. Полученные полимеры использовались для создания тонкопленочных структур методом центрифугирования [12].

Для создания транзисторов использовались стеклянные подложки с проводящим слоем оксида индия и олова (ИТО), выполнявшим роль затвора. В качестве диэлектрика применялись пленки алюмооксидов (AlO_x), полученные методом влажного осаждения. Толщина диэлектрического слоя составляла 400 нм, пленки наносились в несколько этапов с использованием центрифуги при скорости вращения 2000–3000 об/мин. Для улучшения адгезии каждый слой подвергался термообработке в муфельной печи при 350°C [13]. Структуры транзистора и фоторезистора показаны на рис. 1.

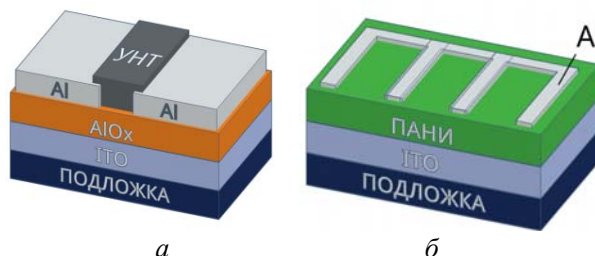


Рис. 1: а – структура УНТ транзистора; б – структура ПАНИ фоторезистора

На поверхность подложки методом термического напыления наносились два алюминиевых электрода (исток и сток) толщиной 300–500 нм. Расстояние между электродами составляло 50 мкм. Активный слой формировался из предварительно синтезированных УНТ и сополимеров ПАНИ. Пленки УНТ напылялись на поверхность с помощью ячейки Кнудсена, а пленки сополимеров ПАНИ наносились методом центрифугирования из раствора, толщина пленок составила 200 нм [14].

Для оценки структуры и состава полученных материалов применялись:

- сканирующая электронная микроскопия: использовалась для анализа морфологии углеродных нанотрубок и их распределения в пленках. Исследования проводились на приборе Tescan Mira LMS;
- рамановская спектроскопия: Спектры регистрировались с использованием Raman Microscope M532/785 для подтверждения присутствия углеродных связей $\text{C}=\text{C}$ и идентификации примесей никеля;
- электрические измерения: вольтамперные характеристики транзисторов измерялись на экспериментальной установке с использованием источника питания Mastech HY3005D-2 и мультиметра GDM-8245. Подвижность носите-

лей заряда рассчитывалась по стандартной формуле с использованием параметров транзистора [14];

- фотопроводимость полимерных пленок исследовалась с использованием источника света Hamamatsu LC8. Значения фототока регистрировались при различных уровнях падающей оптической мощности. Чувствительность образцов вычислялась как отношение фототока к падающей мощности, что позволило определить их потенциал для использования в оптоэлектронных устройствах [15].

Для достижения высокой однородности пленок применялись разные подходы к нанесению материалов. Метод центрифугирования обеспечивал равномерное распределение пленок, а использование предварительно модифицированных растворов улучшало растворимость и адгезию полимеров к подложке. Эти меры позволили минимизировать дефекты и повысить стабильность электрических характеристик.

Результаты. Исследования с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) показали, что полученные углеродные нанотрубки (УНТ) обладают многостенной структурой. Диаметр нанотрубок варьируется в диапазоне 20–67 нм, длина достигает 500–600 нм (табл. 1). Как видно на рис. 2, волокнистая структура четко прослеживалась на поверхностных изображениях пленок, что под-

тверждает высокую степень упорядоченности материала.

Т а б л и ц а 1

Морфологические параметры углеродных нанотрубок

Параметр	Значение
Диаметр нанотрубок	20–67 нм
Длина нанотрубок	500–600 нм
Содержание углерода	96.64%
Содержание никеля	<0.1%

Энергетически-дисперсионный анализ показал, что содержание углерода в материале составляет 96.64%, что указывает на высокую чистоту синтезированных УНТ. Примеси никеля, использованного в качестве катализатора, составляют менее 0.1%, что подтверждает эффективность метода очистки материала.

Из вольтамперных характеристик транзисторов на УНТ видно, что при положительном напряжении на затворе наблюдается увеличение токов, что соответствует электронному типу проводимости транспортного канала (рис. 3). При этом зависимости нелинейны, участки насыщения в выходных характеристиках приборов практически отсутствуют. Отсутствие насыщения в выходных характеристиках может быть обусловлено наличием токов утечки.

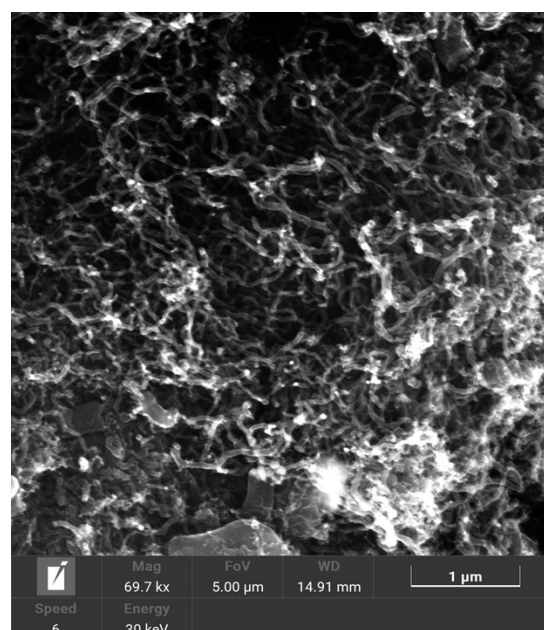
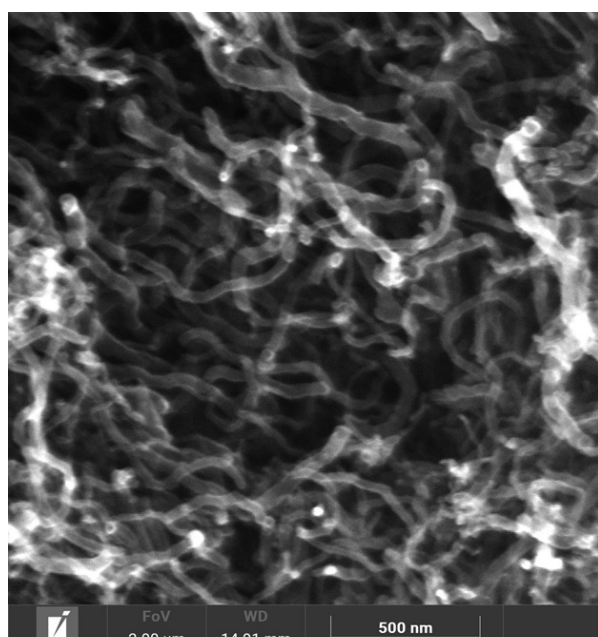


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности углеродных нанотрубок

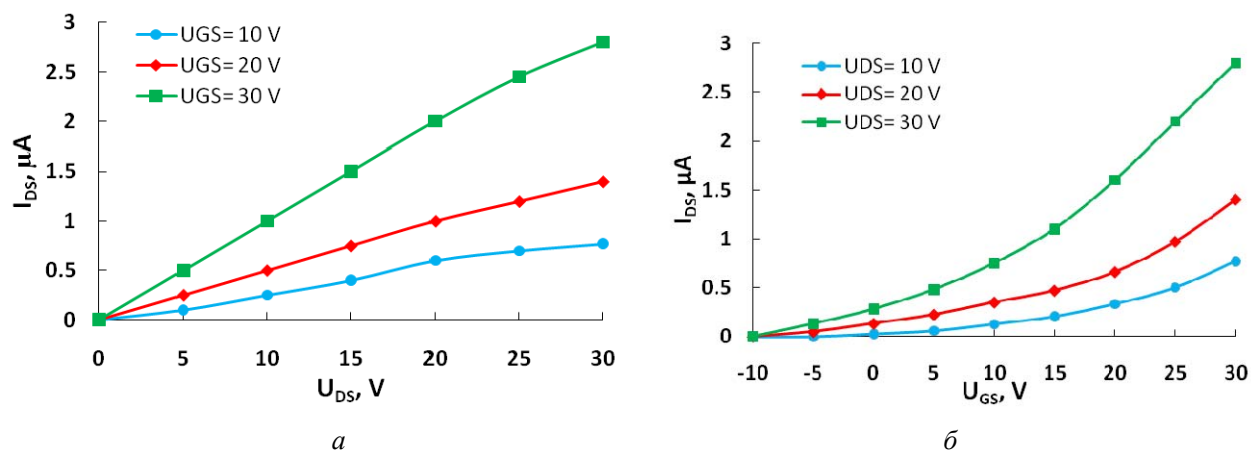


Рис. 3: а – выходная ВАХ; б – передаточные вольт-амперные характеристики УНТ транзистора

Транзисторы на основе углеродных нанотрубок продемонстрировали подвижность носителей заряда, составляющую порядка $0.008 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. Расчеты проводились по формуле:

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

где W – ширина канала, L – длина канала, μ – подвижность, C – емкость на единицу площади диэлектрика затвора AlO_x (при толщине 400 nm $C = 8/9 \text{ нФ/см}^2$), V_G – напряжение на затворе, V_{DS} – напряжение между стоком и истоком, V_{th} – пороговое напряжение.

Пороговое напряжение V_{th} было определено из графиков зависимости корня из тока $I_{DS}^{1/2}$ от напряжения V_{DS} при $V_G = \text{const}$. Полученные значения сопоставимы с аналогичными данными для транзисторов на основе фуллерена C60 и PCBM.

Фотопроводящие пленки на основе сополимеров продемонстрировали увеличение фотопроводимости при увеличении концентрации индольных фрагментов в полимерах. Спектры флуоресценции показали красное смещение максимумов, что связано с улучшением генерации носителей заряда. Максимальная квантовая эффективность достигала 0.046 при оптимальном составе полимеров, зависимость представлена на рис. 4.

В данном подходе использовались сополимерные матрицы, в которых проводящий полианилин и полимеры на основе индола выступали в качестве основы для тонких пленок. Флуоресцентные характеристики также оказались значительно зависимыми от состава. Флуоресцентные спектры демонстрируют максималь-

ные значения в двух различных спектральных областях: $340\text{--}360 \text{ nm}$ и $490\text{--}520 \text{ nm}$.

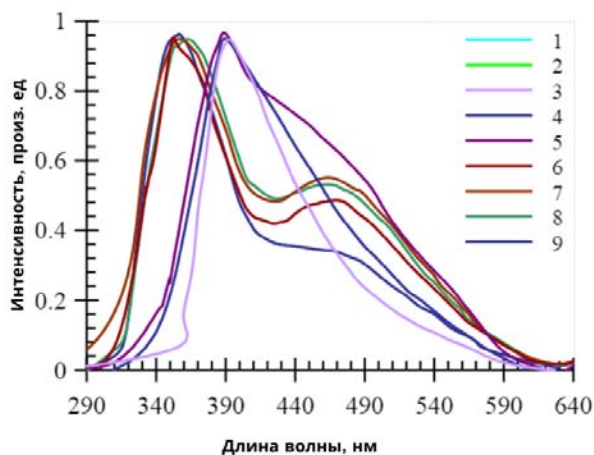


Рис. 4. Спектры флуоресценции пленок ПАНИ

Также была измерена чувствительность пленок. Значение чувствительности R определяется как отношение генерируемого фототока к падающей оптической мощности (P_{opt}). Таким образом, чувствительность R можно вычислить по следующей формуле:

$$R = \frac{I_{ph}}{P_{opt}} = \frac{I_{illum} - I_{dark}}{aE_{opt}},$$

где E_{opt} – плотность мощности падающего излучения, a – площадь, доступная для падающего излучения. Значения чувствительности на примере двух образцов приведены в табл. 2.

Наилучшие результаты были достигнуты для образцов с высоким содержанием индольных фрагментов, где чувствительность достигала 250.43 мкА/Вт при мощности излучения 0.175 Вт/см^2 .

Т а б л и ц а 2

*Чувствительность полимерных пленок
при различной мощности излучения*

Мощность излучения, <i>Вт/см²</i>	Чувствительность, <i>мкА/Вт</i>
0.175	250.43
0.35	161.64
1.05	125.74
3.5	90.95

Сравнительный анализ показал, что пленки на основе УНТ обладают большей стабильностью и механической прочностью, что делает их предпочтительными для создания транзисторов. В то же время полимерные пленки с фотопроводящими свойствами обеспечивают более высокую чувствительность и подвижность носителей заряда, что открывает новые перспективы их использования.

Обсуждение. Результаты исследований подтверждают перспективность использования углеродных нанотрубок (УНТ) и полимерных пленок для создания современных электронных устройств. УНТ, благодаря своей высокой проводимости, механической прочности и стабильности, показали себя идеальными материалами для применения в тонкопленочных транзисторах. Проведенные эксперименты подтвердили возможность достижения частоты переключения более 1 кГц при использовании транзисторов с активным слоем из УНТ, что делает их пригодными для электронных приложений в виде RFID меток.

В то же время тонкие пленки на основе сополимеров полианилина продемонстрировали уникальные фотофизические свойства. Увеличение содержания индольных фрагментов в составе пленок позволило значительно повысить их фотопроводимость и чувствительность к оптическому излучению. Это открывает широкие перспективы для их использования в оптоэлектронных устройствах, таких как фотодетекторы и сенсоры.

Сравнение материалов показало, что УНТ лучше подходят для задач, требующих высокой стабильности и долговечности. С другой стороны, полимерные пленки более эффективны для приложений, где критичны фотопроводимость и возможность настройки характеристик через состав материала. Таким образом, комбинация УНТ и полимеров может стать оптимальным решением для создания multifunctional устройств, совмещающих высокую проводимость, стабильность и чувствительность.

Несмотря на успешные результаты, остаются вопросы, требующие дальнейшего изучения. Например, важным является исследование взаимодействия УНТ с полимерными матрицами, их совместимости и влияния этих факторов на электрические и оптические свойства полученных материалов. Кроме того, необходимо оптимизировать методы синтеза и нанесения для повышения однородности пленок и уменьшения количества дефектов.

Заключение. Тонкие пленки композитов УНТ и пленки сополимера полианилина представляют определенные преимущества для различных областей органической электроники. Пленки УНТ с их надежной проводимостью и механической устойчивостью хорошо подходят для транзисторных приложений, где стабильность в изменяющихся условиях окружающей среды имеет решающее значение. Напротив, фотопроводящие свойства пленок на основе ПАНИ делают их пригодными для датчиков и устройств, требующих фоточувствительности. Настройка электрических характеристик с помощью сополимерного состава обеспечивает гибкость в разработке для конкретных приложений, особенно для устройств, чувствительных к свету.

Оба подхода подчеркивают важность морфологической и структурной однородности для достижения желаемых электрических результатов. Описанные методы создания тонкопленочных структур на основе УНТ и сополимеров ПАНИ с фотопроводимостью представляют собой важный шаг в развитии органической электроники. Внедрение новых подходов к созданию, а также исследование фотофизических характеристик полимеров расширяет диапазон применения органических материалов в электронике.

Проведенные исследования продемонстрировали высокую эффективность использования углеродных нанотрубок и полимерных пленок для создания тонкопленочных транзисторов и оптоэлектронных устройств. Дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку гибридных материалов, сочетающих механическую стабильность УНТ с высокой фотопроводимостью полимеров. Такие подходы позволят создавать устройства с улучшенными характеристиками для широкого спектра применений в органической электронике.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания (приказ МН-8/1356 от 09/20/2021).

Литература

1. Hills G., Lau C., Wright A., Fuller S., Bishop M.D., Srimani T., Shulaker M.M. Modern microprocessor built from complementary carbon nanotube transistors. *Nature*. 2019. 572(7771). 595–602. doi:10.1038/s41586-019-1493-8
2. Zilberg R., Salikhov R., Mullagaliev I., Teres Y., Bulysheva E., Salikhov T., Ostaltsova A., Vakulin I. Chitosan-based polyelectrolyte complex in combination with allotropic forms of carbon as a basis of thin-film organic electronics. *Chimica Techno Acta*, 11(3) (2024) 202411302. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.3.02>
3. Yu Teng, Li. Jing, Yao. Jian, Lixing Kang, Qingwen Li. Filled carbon-nanotube heterostructures: from synthesis to application, *Microstructures*, (2023) DOI: 10.20517/microstructures
4. Köhler and H. Bässler. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*, Wiley, Weinheim, (2015).
5. Nurmukhametova A., Zenitova L. Carbon fiber. Overview. *Norwegian Journal of development of the International Science*. 86 (2022) 64–96.
6. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R. et al. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General*. 247 (2003) 51–63. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00080-2)
7. Ermakova M.A., Ermakov D.Yu., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M. New Nickel Catalysts for the Formation of Filamentous Carbon in the Reaction of Methane Decomposition. *J. Catal*, 187 (1999) 77–84. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2562>
8. Kuvshinov G.G., Parmon V.N., Sadykov V.A., Sobyenin V.A. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons *Studies in Surface Science and Catalysis*. 119 (1998) 677.
9. Dědek I., Kupka V., Jakubec P., Šedajová V., Jayaramulu K., Otyepka M. Metal-organic framework/conductive polymer hybrid materials for supercapacitors. *Appl. Mater. Today*. 2022, 26, 101387. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101387>
10. Kirmani M.H., Jony B., Gupta K., Kondekar N., Ramachandran J., Arias-Monje P.J. & Kumar S. Using a carbon fiber sizing to tailor the interface-interphase of a carbon nanotube-polymer system, *Composites Part B: Engineering*. 247 (2022) 110284. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110284>
11. Karakashov B. Studies of fibrous carbons for high-temperature thermal energy storage (Doctoral dissertation, Université de Lorraine). (2019).
12. Andriianova A.N., Latypova L.R., Vasilova L.Y., Kiseleva S.V., Zorin V.V., Abdrakhmanov I.B., Mustafin A.G. Antibacterial properties of polyaniline derivatives. *J. Appl. Polym. Sci*. 2021, 138(47), 51397. <https://doi.org/10.1002/app.51397>
13. Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N., Mullagaliev I.N., Salikhov S.M., Salikhov R.B., Usmanova G.S. Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors. *RSC Adv*. 2021, 11(34), 21006–21016. <https://doi.org/10.1039/D1RA02474D>
14. Yumalin T., Salikhov T., Mahato B., Shiverskii A., Abaimov S. & Salikhov R. CNT thin films based on epoxy mixtures: fabrication, electrical characteristics. *Chimica Techno Acta*, (2024) 11(2), 202411205. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2024.11.2.05>
15. Jafarypouria M., Mahato B., Abaimov S.G. Separating Curing and Temperature Effects on the Temperature Coefficient of Resistance for a Single-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite. *Polymers-Basel*. 2023. 15(2). 433. DOI:10.3390/polym15020433

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF MATERIALS BASED ON CARBON NANOTUBES AND POLYANILINES FOR THE CREATION OF NEW ELECTRONIC DEVICES

© T.T. Yumalin, R.B. Salikhov, T.R. Salikhov

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

The paper presents studies aimed at developing new materials based on carbon nanotubes and polymers for use in modern electronics. Carbon nanotubes, due to their unique electrical, mechanical and photophysical properties, have great potential for creating optoelectronic devices and thin-film transistors. The effect of the structure and morphology of materials on their functional properties, such as electrical conductivity and photoconductivity, was studied. Experiments demonstrated a significant improvement in performance when using polyaniline and carbon nanotube copolymers. The synthesis resulted in obtaining thin films with high charge carrier mobility and resistance to external influences. These materials are promising for use in organic electronics, including field-effect transistors and new-generation photodetectors. The presented results highlight the possibilities of fine-tuning the properties of thin films based on carbon nanotubes and polymers to create devices with specified characteristics.

Keywords: carbon nanotubes, thin films, photoconductivity, polyaniline, organic electronics, optoelectronic devices, transistors.