

раздел ФИЗИКА

УДК 681.518.3

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ТОНКИХ ПЛЕНОК
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИАНИЛИНА****© Р. Б. Салихов, Т. Т. Юмалин, А. Д. Остальцова*,
Т. Р. Салихов, И. Н. Муллағалиев***Уфимский университет науки и технологий
Россия, Республика Башкортостан, 450076 Уфа, ул. Заки Валиди, 32.***Email: nastia.ostaltsova@yandex.ru*

В статье исследуются оптико-электронные свойства нового полимера, полиметилбутениланилина, с различными допирующими и окисляющими агентами. Изучаются флуоресценция и фотопроводимость тонких пленок на основе полученных материалов. Особое внимание уделяется изучению спектров поглощения и флуоресценции, а также измерению фотопроводимости. Фотопроводимость тонких пленок изучалась под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны 350 нм. Были получены образцы фоторезисторов, и были измерены такие характеристики, как фоточувствительность и чувствительность.

Ключевые слова: ПАНИ, сенсоры, органическая электроника, фотопроводимость, фоточувствительность.

Введение

В последние годы исследователи уделяют большое внимание изучению флуоресцентных и фотопроводящих свойств органических полупроводников. Особый интерес представляют тонкопленочные структуры на основе полианилина и его растворимых производных [1–7]. Например, было показано, что фотопроводимость пленок полианилина (ПАНИ) варьируется в зависимости от используемых растворителей для формирования пленок ПАНИ, а также от типа и концентрации легирующей примеси [8]. Для получения информации о фотопроводимости и поведении локализованных уровней ловушек была измерена зависимость фототока от интенсивности освещения композитных пленок PANI-BPS35 в исследуемом температурном диапазоне путем изменения интенсивности освещения 100-ваттной галогенной лампы перпендикулярно поверхности пленок. В работе обсуждаются флуоресцентные характеристики полианилина, легированного различными концентрациями органических кислот, растворимых в ДМФА, с точки зрения тушения флуоресценции [9]. Было отмечено, что спектры излучения всех растворов полимера являются зеркальными изображениями спектров возбуждения. Когда сопряженный полимер фотовозбуждается, электроны из валентной зоны возбуждаются в зону проводимости, а затем мигрируют вдоль главной цепи полимера. Было отмечено, что с увеличением концентрации допанта интенсивность флуоресценции уменьшалась. Изучались спектры поглощения и фотолюминесценции. Электронный спектр полииндола (MPIn) показал один максимум поглощения при 269 нм, характерный для всего ряда полииндолов. Спектры флуоресценции показывают, что пики излучения исследуемого образца сосредоточены вокруг 520 нм. Фотопроводимость тонкопленочных образцов полииндола MPIn изучалась путем измерения вольтамперных характеристик под ультрафиолетовым излучением с длиной волны 350 нм.

В данной работе были использованы восемь видов сополимеров из полиметилбутениланилина (П1–П8), которые характеризуются повышенной растворимостью и функциональностью. Основное внимание при изучении оптико-электронных свойств полученных материалов было уделено анализу спектров флуоресценции и измерению фотопроводимости.

Материалы и методы

ИК-спектры записывались на приборе IR-Prestige-21 Shimadzu в таблетках KBr. УФ-спектры записывались на спектрофотометре Shimadzu 2600 в растворах ДМСО, N-метилпирролидона и CHCl_3 при 25 °C в диапазоне длин волн от 190 до 900 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см. Анализ флуоресцентных спектров проводился на флуорофотометре Shimadzu RF-5301 PC в растворе ДМСО при комнатной температуре. Квантовый выход рассчитывался по формуле (1):

$$\varphi_f = \varphi_{ref} \cdot \frac{A_{ref}}{A_f} \cdot \frac{D_f}{D_{ref}} \cdot \frac{n^2_{ref}}{n^2_f} \quad (1),$$

где φ_{ref} – относительный квантовый выход триптофана в воде (0.14); A_{ref} и A_f – оптические плотности триптофана и исследуемого образца; D_{ref} и D_f – измеренные интегральные интенсивности флуоресценции; n – показатель преломления ($n = 1.3328$ для воды и $n = 1.4793$ для ДМСО).

ных кислот. Кроме того, изменение условий синтеза показало, что использование FeCl_3 в качестве окислителя приводило к большей интенсивности люминесценции, а максимальная величина наблюдалась у образца, полученного в HNO_3 .

Квантовые выходы исследованных образцов были рассчитаны по отношению к триптофану. Наибольшие квантовые выходы показали образцы П1 и П5.

Фотоэлектрические элементы были созданы с использованием стеклянных подложек с готовой пленкой оксида индия и олова (ITO). Пленка производных полианилина наносилась на ITO методом центрифугирования. Скорость вращения составляла 800 об/мин, время вращения – 1 мин. После этого образцы подвергались нагреву в печи при 70 °С в течение 20 мин. Верхняя алюминиевая контактная пленка наносилась методом вакуумного термического напыления. Структура фоторезистора была показана ранее на рис. 1.

В этой работе использовались следующие устройства: центрифуга СМ-6М, печь SNOL, мультиметр GDM 8245, блок питания постоянного тока НУ3005D-3 и источник ультрафиолетового излучения Hamamatsu LC8.

Энергия квантов УФ-излучения составляет 3.4 эВ, что сопоставимо с шириной запрещенной зоны наших соединений и должно приводить к образованию электронно-дырочных пар, а следовательно, к появлению фототока. В случае квадратичной межзонной рекомбинации стационарная концентрация фотогенерированных носителей, как и фотопроводимость и фототок, имеют зависимость от интенсивности светового потока P по корню квадратному. Действительно, было обнаружено, что такая зависимость наблюдалась экспериментально (рис. 3).

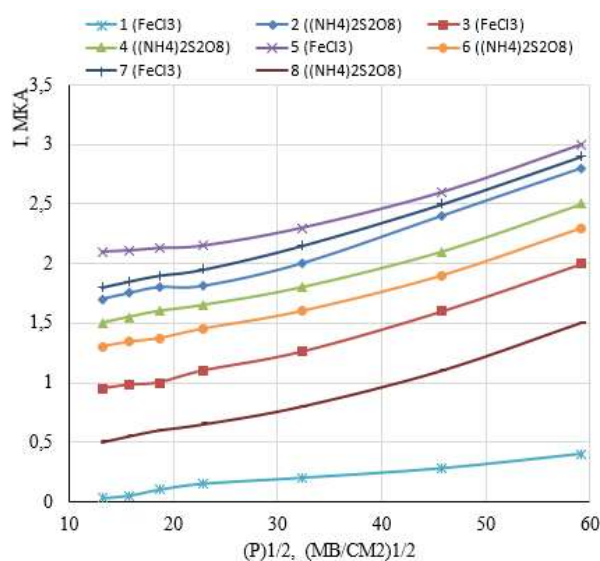


Рис. 3. Зависимость тока от мощности излучения.

Такие параметры, как фоточувствительность (P) и чувствительность (R), определяются ниже. Значение P определяется как отношение фототока к темновому току:

$$P = I_{ph} / I_{dark} = (I_{illum} - I_{dark}) / I_{dark} \quad (2),$$

где I_{ph} – фототок, I_{illum} – ток канала под воздействием освещения, а I_{dark} – ток стока в темноте.

R определяется как отношение между сгенерированным фототоком и падающей оптической мощностью (P_{opt}), следовательно, чувствительность R можно рассчитать как:

$$R = I_{ph} P_{opt} = (I_{illum} - I_{dark}) / a E_{opt} \quad (3),$$

где E_{opt} – плотность мощности падающего излучения, а a – площадь, доступная для падающего излучения.

В расчетах учитывалось, что площадь устройства, освещаемого светом, не превышала 0.12 см².

Таким образом, на основе характеристик источника УФ-излучения, который обеспечивал плотность мощности падающего излучения около 3 Вт·см⁻², общая плотность излучения на фоторезисторе составляла около 0.36 Вт.

Значения фоточувствительности (P) и чувствительности (R) для исследованных образцов представлены на рис. 4.

Полученные значения чувствительности превышают аналогичные данные, характеризующие фотопроводимость тонких полииндольных пленок [11], что свидетельствует о перспективности практического использования исследованных в данной статье материалов.

Далее были измерены изменения фотопроводимости при подаче последовательности прямоугольных световых импульсов длительностью 5 или 10 сек. Результаты показаны на рис. 5. Видно, что время нарастания и спада фототокового импульса не превышает 1 сек. Как видно из графиков, значения тока через фоторезисторы превышают 1 мкА во время действия светового импульса; только для одного вещества, под номером П1, фототок был

меньше 0.4 мкА. Образцы с номерами П2, П5, П7 и П8 отличаются изменением тока после облучения четырьмя импульсами на 15–20%, что указывает на их хорошую стабильность.

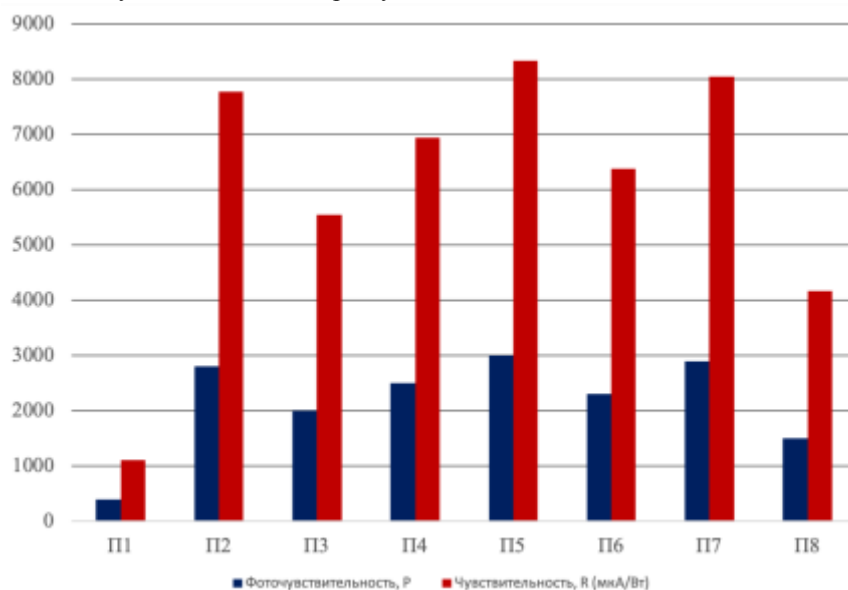


Рис. 4. Расчетные значения фоточувствительности и чувствительности образцов.

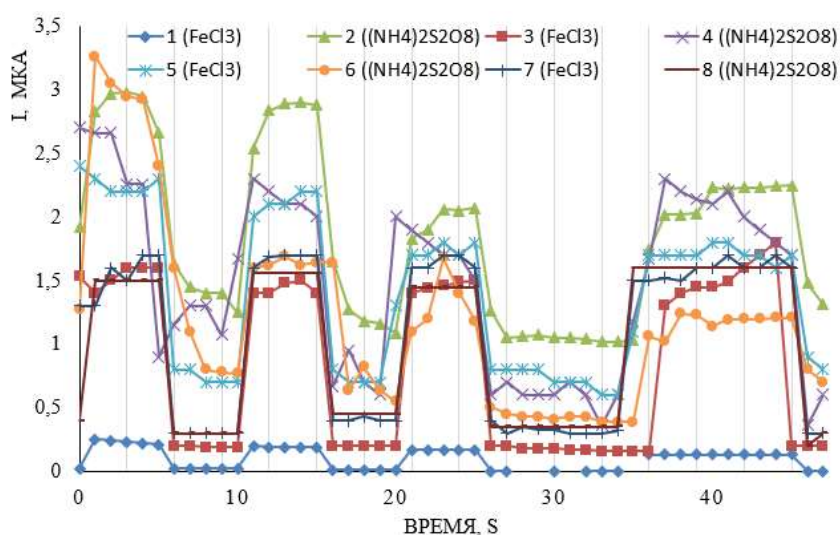


Рис. 5. Зависимость тока от времени облучения при напряжении 10 В и расстоянии 10 мм от выхода излучения оптоволоконного кабеля до образца.

Анализ представленных графиков показывает, что образец П2 демонстрирует самые стабильные характеристики, хотя уровень верхнего сигнала все же снижается на 20%, но не падает до нуля. Наименьшие сигналы характерны для образца П1. Образец П8 лучше всего отслеживает световые импульсы, при этом фронты нарастания и спада для этого образца являются самыми короткими и занимают менее 1 сек. Наихудшие результаты по отслеживанию световых импульсов показал образец П4.

Исследуемые в данной статье материалы могут использоваться в качестве фоточувствительного слоя при разработке новых фототранзисторов на основе спиропирана, и они могут оказаться более эффективными благодаря своей высокой чувствительности по сравнению с фототранзисторами на основе фуллерена C60 и спиропирана. В этом отношении на основе изученных тонких пленок нового полимера полиметилбутениланилина могут быть созданы более надежные оптические ячейки памяти.

Заключение

Результаты данного исследования представляют практический интерес для разработки оптопар и фотодетекторов на основе полиметилбутениланилина. Чувствительность фотоэлементных структур достигает значений

8 330 мкА·Вг⁻¹, а фоточувствительность – 3 000. Одно из преимуществ этих устройств – это то, что технология их производства совместима с современными методами печатной органической электроники. Важно, что измерения проводились в нормальных условиях, что обеспечивает стабильность и точность результатов. Эти структуры могут быть очень перспективными при использовании в системах сигнализации и в оптических ячейках памяти.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Sharma H. J., Jamkar D. V., Kondawar S. B. Electrospun nanofibers of conducting polyaniline/Al-SnO₂ composites for hydrogen sensing applications // *Procedia Materials Science*. 2015. Vol. 10. P. 186–194.
2. Steffens C., Manzoli A., Leite F. L. et al. Atomic force microscope microcantilevers used as sensors for monitoring humidity // *Microelectronic Engineering*. 2014. Vol. 113. P. 80–85.
3. Xu H., Ju J., Li W. et al. Superior triethylamine-sensing properties based on TiO₂/SnO₂ n-n heterojunction nanosheets directly grown on ceramic tubes // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 228. P. 634–642.
4. Chani M. T. S., Karimov K. S., Khalid F. A. Polyaniline based impedance humidity sensors // *Solid state sciences*. 2013. Vol. 18. P. 78–82.
5. Amer K., Elshaer A. M., Anas M. et al. Fabrication, characterization, and electrical measurements of gas ammonia sensor based on organic field effect transistor // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30. P. 391–400.
6. Liao G., Li Q., Xu Z. The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review // *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 126. P. 35–43.
7. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // *Synthetic metals*. 2013. Vol. 177. P. 1–47.
8. Sankir N. D., Sankir M., Parlak M. Electrical properties and photoconductivity of polyaniline/sulfonated poly (arylene ether sulfone) composite films // *Applied Physics A*. 2009. Vol. 95. P. 589–594.
9. Kargirwar S. R., Kondawar S. B. Fluorescence study of polyaniline doped with organic acids // *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2015. Vol. 8. No. 1. P. 36–38.
10. Latypova L. R., Andriianova A. N., Salikhov S. M. et al. Synthesis and physicochemical properties of poly [2-(2-chloro-1-methylbut-2-en-1-yl) aniline] obtained with various dopants // *Polymer International*. 2020. Vol. 69. No. 9. P. 804–812.
11. Salikhov R. B., Mustafin A. G., Mullagaliev I. N. et al. Photoconductivity of thin films obtained from a new type of polyindole // *Materials*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 228.

Поступила в редакцию 28.10.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.2

STUDY OF PHOTOCONDUCTIVITY OF THIN FILMS BASED ON POLYANILINE DERIVATIVES

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

Ufa University of Science and Technology
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: nastia.ostaltsova@yandex.ru

The article studies the optoelectronic properties of a new polymer, polymethylbutenylaniline, with various doping and oxidizing agents. Fluorescence and photoconductivity of thin films based on the obtained materials are studied. Particular attention is paid to the study of absorption and fluorescence spectra, as well as to the measurement of photoconductivity. Photoconductivity of thin films was studied under the action of ultraviolet radiation with a wavelength of 350 nm. Samples of photoresistors were obtained, and such characteristics as photosensitivity and sensitivity were measured.

Keywords: PANI, sensors, organic electronics, photoconductivity, photosensitivity.

Received 28.10.2024.

Об авторах/About the authors**САЛИХОВ Ренат Баязитович**

Уфимский университет
науки и технологий, Россия.
Профессор, заведующий кафедрой электроники
и физики наноструктур.
Доктор физ.-мат. наук.
Email: salikhovrb@ya.ru

ЮМАЛИН Тимур Талгатович

Уфимский университет науки
и технологий, Россия.
Ассистент кафедры электроники и физики наноструктур.
Email: timur-sibay@mail.ru

ОСТАЛЬЦОВА Анастасия Дмитриевна

Уфимский университет науки
и технологий, Россия.
Ассистент кафедры электроники и физики наноструктур.
Email: nastia.ostaltsova@yandex.ru

САЛИХОВ Тимур Ренатович

Уфимский университет науки
и технологий, Россия.
Доцент кафедры электроники и физики наноструктур.
Канд. физ.-мат. наук.
Email: timur-salikhov@yandex.ru

МУЛЛАГАЛИЕВ Ильнур Наилевич

Уфимский университет науки
и технологий, Россия.
Ассистент кафедры электроники и физики наноструктур.
Email: ilnur9409@mail.ru

SALIKHOV Renat Bayazitovich

Ufa University of Science and Technology, Russia.
Professor, Head of the Department of Electronics
and Physics of Nanostructures.
Doctor of Physical and Mathematical Sciences.
Email: salikhovrb@ya.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0603-4183>
Scopus Author ID: 11738898100

YUMALIN Timur Talgatovich

Ufa University of Science and Technology, Russia.
Assistant Professor at the Department of Electronics
and Physics of Nanostructures.
Email: timur-sibay@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-8193-2333>
Scopus Author ID: 57456979000

OSTALTSOVA Anastasia Dmitrievna

Ufa University of Science and Technology, Russia.
Assistant Professor at the Department of Electronics
and Physics of Nanostructures.
Email: nastia.ostaltsova@yandex.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-6574-2789>
Scopus Author ID: 58000878300

SALIKHOV Timur Renatovich

Ufa University of Science and Technology, Russia.
Associate Professor of the Department of Electronics
and Physics of Nanostructures.
PhD in Physical and Mathematical Sciences.
Email: timur-salikhov@yandex.ru
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2884-0042>
Scopus Author ID: 55921773000

MULLAGALIEV Ilnur Nailevich

Ufa University of Science and Technology, Russia.
Assistant Professor at the Department of Electronics
and Physics of Nanostructures.
Email: ilnur9409@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7037-6201>
Scopus Author ID: 57205464144