

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЙ КОМПЛЕКС НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ОКСИДА ГРАФЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ТРАНЗИСТОРОВ

Р.Б. Салихов, И.Н. Муллагалиев, Т.Р. Салихов, А.Д. Остальцова

Кафедра электроники и физики наноструктур, Уфимский университет науки и технологий, Заки Валиди, 32, Уфа, Российская Федерация, 450076

E-mail: salikhovrb@yandex.ru, ilnur9409@mail.ru, timur-salikhov@yandex.ru, nastia.ostaltsova@yandex.ru

Методами атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии изучены морфология и свойства носителей заряда в композитных пленках на основе полиэлектrolитного комплекса хитозана и сукцинамида хитозана с добавлением одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и оксида графена (ОГ). Тонкопленочные образцы толщиной не более 500 нм были интегрированы в качестве транспортного слоя в структуру полевых транзисторов с нижним расположением затвора. Транзисторы были изготовлены на стеклянных подложках с электродом ИТО, выполняющим функцию затвора. Методом центрифугирования на подложку был нанесен диэлектрический слой AlOx (300 нм) с последующим отжигом. Напылением алюминия были сформированы электроды стока и истока (толщиной 500 нм) с зазором 50 мкм. В область зазора между ними центрифугированием наносился полупроводниковый слой исследуемого нанокompозита. Выходные и передаточные характеристики транзисторов измерялись по схеме с общим истоком в условиях окружающей среды при комнатной температуре, что демонстрирует устойчивость устройств к внешним воздействиям. Регистрация выходного тока при положительном напряжении на затворе указала на электронный тип проводимости (n-тип) в полученных композитных пленках, где основными носителями заряда являются электроны. Результаты измерений вольтамперных характеристик подтвердили, что введение углеродных наноматериалов (ОУНТ и ОГ) в полиэлектrolитный комплекс существенно улучшает электронные свойства композитов. Для общего образца была рассчитана высокая подвижность носителей заряда, составившая ($\mu = 10,9 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), что делает такие материалы перспективными для создания компонент органической электроники.

Ключевые слова: тонкие пленки, полиэлектrolитный комплекс хитозана и сукцината хитозана, оксид графена, одностенные углеродные нанотрубки, полевой транзистор, подвижность носителей заряда

POLYELECTROLYTE COMPLEX BASED ON CHITOSAN WITH THE ADDITION OF SINGLE-WALL CARBON NANOTUBES AND GRAPHENE OXIDE FOR THE CREATION OF THIN-FILM ORGANIC TRANSISTORS

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

Department of Electronics and Physics of Nanostructures, Ufa University of Science and Technology, Zaki Validi, 32, Ufa, 450076, Russian Federation

E-mail: salikhovrb@yandex.ru, ilnur9409@mail.ru, timur-salikhov@yandex.ru, nastia.ostaltsova@yandex.ru

The morphology and properties of charge carriers in composite films based on a polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinamide with the addition of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) and graphene oxide (GO) were studied using atomic force microscopy and scanning electron microscopy. Thin-film samples no more than 500 nm thick were integrated as a transport layer into the structure of field-effect transistors with a bottom gate. The transistors were fabricated on glass substrates with an ITO electrode serving as a gate. A dielectric layer of AlOx (300 nm) was deposited on the substrate using the centrifugation method, followed by annealing.

Drain and source electrodes (500 nm thick) with a gap of 50 μm were formed by aluminum sputtering. A semiconductor layer of the studied nanocomposite was applied to the gap between them by centrifugation. The output and transfer characteristics of the transistors were measured using a common-source circuit under ambient conditions at room temperature, which demonstrates the stability of the devices to external influences. Recording the output current at a positive gate voltage indicated the electron type of conductivity (n-type) in the obtained composite films, where the main charge carriers are electrons. The results of measuring the current-voltage characteristics confirmed that the introduction of carbon nanomaterials (SWCNT and GO) into the polyelectrolyte complex significantly improves the electronic properties of the composites. For the general sample, a high mobility of charge carriers was calculated, amounting to ($\mu = 10.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), which makes such materials promising for creating components of organic electronics.

Keywords: thin films, polyelectrolyte complex of chitosan and chitosan succinate, graphene oxide, single-walled carbon nanotubes, field-effect transistor, charge carrier mobility

Для цитирования:

Салихов Р.Б., Муллағалиев И.Н., Салихов Т.Р., Остальцова А.Д. Полиэлектrolитный комплекс на основе хитозана с добавлением одностенных углеродных нанотрубок и оксида графена для создания тонкопленочных органических транзисторов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 125–129. DOI: 10.6060/rcj.2025693.14.

For citation:

Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R., Ostaltsova A.D. Polyelectrolyte complex based on chitosan with the addition of single-wall carbon nanotubes and graphene oxide for the creation of thin-film organic transistors. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 125–129. DOI: 10.6060/rcj.2025693.14.

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в электронике направлены на создание устройств, которые сочетают в себе высокую функциональность, легкость, гибкость и низкую стоимость производства. Одним из ключевых направлений в этой области является разработка органических полевых транзисторов (ОПТ, или OFET – Organic Field-Effect Transistors), которые представляют собой основу для гибкой электроники, такой как сенсоры, дисплеи, носимые устройства и интеллектуальные упаковки [1-3]. В отличие от традиционных кремниевых транзисторов, ОПТ могут быть изготовлены на гибких подложках, что открывает новые возможности для их применения в нетрадиционных форматах [4-5]. Особый интерес в контексте ОПТ вызывают гибкие проводящие полимеры – уникальный класс материалов, сочетающих в себе механическую гибкость, простоту обработки и возможность тонкой настройки электронных свойств [6-7]. Эти материалы обладают высокой электропроводностью благодаря наличию сопряженных π -электронных систем, что делает их пригодными для использования в качестве активных слоев, электродов или других компонентов транзисторов [8-11]. Кроме того, их совместимость с методами печати и нанесения при комнатной температуре позволяет значительно снизить стоимость производства и расширить область применения. Одним

из существенных ограничений проводящих полимеров является их низкая проводимость в тонкопленочном состоянии. Одним из эффективных подходов к решению этой проблемы является создание композиционных материалов, которые сочетают в себе преимущества проводящих полимеров и дополнительных функциональных компонентов, что позволяет сохранить гибкость и одновременно улучшить электронные свойства [12]. Чтобы улучшить свойства проводящих полимеров их комбинируют с углеродными наноструктурами, такими как углеродные нанотрубки (УНТ) или одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ)), графен, графеновые наноленты или фуллерены [13-16].

Современные исследования в области материаловедения направлены на разработку новых функциональных материалов, сочетающих в себе уникальные физико-химические свойства, биосовместимость и возможность применения в различных областях, таких как медицина, электроника и экология. Одним из перспективных направлений является создание полиэлектролитных комплексов на основе природных полимеров, таких как хитозан и его производные [17-18]. Хитозан, благодаря своей биосовместимости, биоразлагаемости и способности к комплексообразованию, широко используется в биомедицинских приложениях. Однако для расширения функциональности хитозана и улучшения его механических и электронных свойств активно исследуются его модификации, такие как

сукцинамид хитозана, а также композиты с добавлением углеродных материалов. Полиэлектролитные комплексы хитозана и сукцинамида хитозана представляют собой интересный класс материалов, где сочетаются свойства двух полимеров, что позволяет регулировать их механическую прочность, растворимость и биологическую активность. Добавление углеродных материалов, таких как графен, углеродные нанотрубки или углеродные наночастицы, в такие комплексы открывает новые возможности для улучшения их электронных, механических и термических свойств [19-24]. Углеродные материалы обладают высокой проводимостью, механической прочностью и большой удельной поверхностью, что делает их идеальными компонентами для создания композитов с улучшенными характеристиками [25-26].

Оксид графена (ОГ) благодаря своей уникальной структуре, высокой удельной поверхности, возможности химической модификации и простоте обработки может значительно улучшить характеристики органических транзисторов, таких как подвижность носителей заряда. В отличие от чистого графена, оксид графена содержит кислородсодержащие функциональные группы (например, гидроксильные, карбоксильные и эпоксидные), что делает его более гидрофильным и удобным для использования в водных растворах, а также позволяет легко интегрировать его в органические материалы [27-28].

Подвижность носителей заряда (μ) определяет, насколько быстро носители заряда (электроны или дырки) могут перемещаться под действием электрического поля в полупроводниковом слое. Высокая подвижность носителей заряда напрямую влияет на производительность транзистора, включая его быстродействие, ток утечки и энергоэффективность [29-30].

Разработка новых функциональных материалов, включая композиты на основе полимеров и углеродных наноструктур, а также усовершенствование методов управления их свойствами, является ключевой задачей для развития современной электроники и энергетики [31-35].

В данной работе представлены разработка и исследование новых композитных тонкопленочных структур на основе полиэлектролитного комплекса хитозан-сукцинамид хитозана (ПЭК), в которые в качестве наполнителей включены однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) и оксид графена (ОГ). Исследование физико-химических свойств исходных композитных и нанокompозитных материалов является ключевым этапом для

разработки высокоэффективных сенсорных платформ с улучшенными характеристиками, а также полевых транзисторов, обладающих оптимальными выходными и передаточными параметрами.

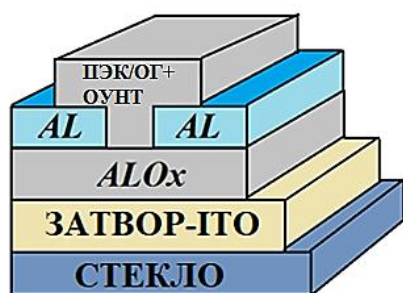
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы полевых транзисторов (рисунок 1а) были созданы из композитов на основе ПЭК/ОГ и ОУНТ. Образцы полевых транзисторов были изготовлены на стеклянной подложке, содержащей слой ИТО (затвор). Перед созданием диэлектрических пленок подложки отжигались в печи при температуре 350 °С. В качестве диэлектрика были созданы пленки AlO_x 300 нм центрифугированием из раствора при 2000 об/мин в течение 30 с с последующим отжигом в печи в течение 1 ч при температуре 350 °С. Поверх диэлектрика затвора были нанесены два алюминиевых электрода, сток и исток толщиной 500 нм. В область зазора методом центрифугирования был нанесен слой полупроводникового материала исследуемого нанокompозита ПЭК/ОГ и ОУНТ. Зазор между контактами стока и истока составлял 50 мкм, а длина зазора – 2 мм. Для измерения вольтамперных характеристик использовались следующие приборы: блок питания Mastech HY3005D-2 и мультиметр Tektronix DMM-4020 в качестве амперметра.

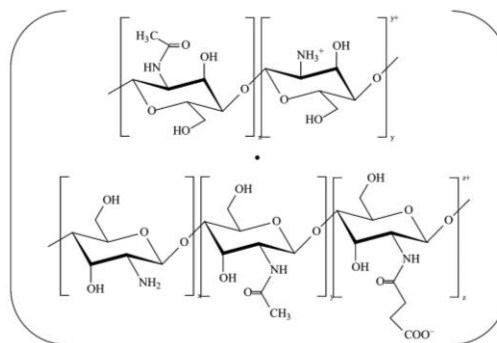
На рис. 1б показана химическая структура хитозана – аминополисахарид, состоящего из β -(1 $\rightarrow$ 4)-связанных остатков D-глюкозамина, а также N-ацетил-D-глюкозамина.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовлены транзисторы с транспортным слоем из нанокompозитных материалов на основе ПЭК, ОУНТ и ОГ и измерены их характеристики (рис. 2) по схеме с общим истоком в условиях окружающей среды при комнатной температуре. Это означает, что измерения проводились в стандартных атмосферных условиях без использования вакуума или инертной среды, что подчеркивает устойчивость исследуемых устройств к внешним воздействиям. Выходной ток регистрировался при положительном напряжении на затворе, что указывает на электронный тип проводимости в исследуемых композитных пленках. Это означает, что основными носителями заряда являются электроны. Электронная проводимость характерна для материалов, которые легко отдают электроны под действием электрического поля. Результаты измерений вольтамперных характеристик (ВАХ) подтверждают, что добавление углеродных материалов в полиэлектролитный комплекс значительно улучшает электронные свойства композитных пленок.

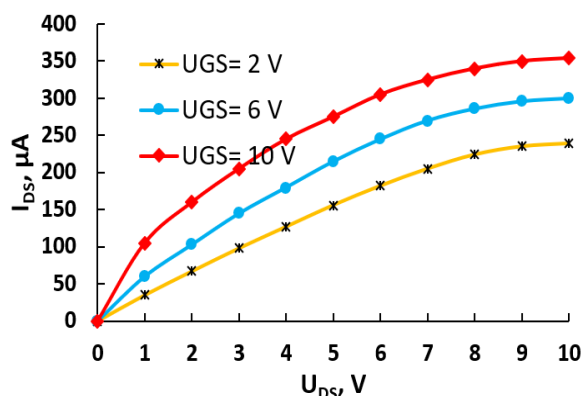


а)

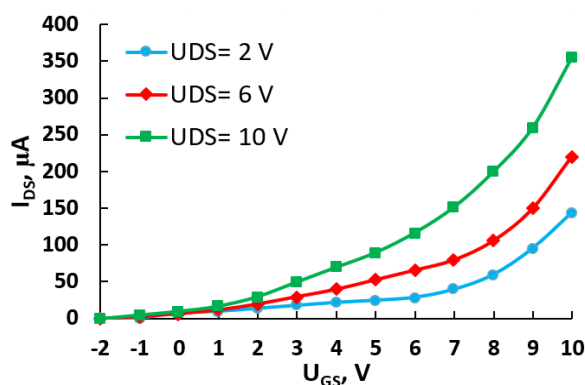


б)

Рис. 1. Структура экспериментального полевого транзистора и структура ПЭК на основе хитозана и сукцината хитозана
Fig. 1. Structure of the experimental field-effect transistor and the structure of the PEC based on chitosan and chitosan succinate



а)



б)

Рис. 2. а) Выходные и б) передаточные характеристики полевого транзистора с активным слоем ПЭК-ОУНТ-ОГ (эффект синергизма)
Fig. 2. a) Output and b) transfer characteristics of a field-effect transistor with an active layer of PEC-SWCNT-OG (synergism effect)

Подвижность носителей заряда в полученных полевых транзисторах определялась по формуле (1)

$$I_{DS} = (W/L)\mu C(U_G - U_{th})U_{DS}, \quad (1)$$

где W – ширина канала, L – длина канала, C – емкость на квадратную площадь затворного диэлектрика AlO_x (для толщины 500 нм $C=7,1$ нФ/см²), U_G – напряжение на затворе, U_{DS} – напряжение между стоком и истоком, U_{th} – пороговое напряжение. Пороговое напряжение U_{th} находится из графиков зависимости корня тока $I_{DS}^{1/2}$ от напряжения U_{DS} при $U_G = \text{const}$. Погрешность расчетных значений составила около 10 %.

Хороший результат продемонстрировали пленки на основе одностенных углеродных нанотрубок и оксида графена ($\mu = 10,9$ см²·В⁻¹·с⁻¹).

ВЫВОДЫ

На основе исследованных пленок были созданы полевые транзисторы и измерены их выходные характеристики и передаточные характеристики. Если в состав нанокompозита ввести комбинацию ОГ и ОУНТ, то подвижность носителей заряда

составляет μ (ПЭК-ОГ + ОУНТ) = 10,9 см²·В⁻¹·с⁻¹. Проведенные исследования демонстрируют, что полиэлектролитный комплекс на основе хитозана и сукцинамида хитозана с углеродными материалами, такими как углеродные нанотрубки и оксид графена является перспективным материалом для создания органических тонкопленочных транзисторов.

Исследование выполнено при поддержке государственного задания (научный шифр FZWU-2023-0002).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Jakher S., Yadav R. *Microelectronic Engineering*. 2024. P. 112193. DOI: 10.1016/j.mee.2024.112193
2. Sun M., Wang S., Liang Y., Wang C., Zhang Y., Liu H., Han L. *Nano-Micro Letters*. 2025. V. 17. N 1. P. 34. DOI: 10.1007/s40820-024-01534-x.

3. Guo L., Han J., Wang J. *Journal of Materials Chemistry C*. 2024. V. 12. N 4. P. 1233-1267. DOI: 10.1039/D3TC04206E.
4. Liu F., Christou A., Dahiya A.S., Dahiya R. *Advanced Materials*. 2025. P. 2411151.
5. Mason G.T., Skaf D., Roy A.L., Hussein R.N., Gomes T.C., Landry E., Rondeau- Gagné S. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2024. V. 102. N 12. P. 4166-4174. DOI: 10.1002/cjce.25426.
6. Salikhov R.B., Zilberg R., Mullagaliev I., Salikhov T., Teres Y., Bulysheva E., Ostaltsova A. *Current Nanomedicine*. 2025. V. 15. N 1. P. 70-79. DOI: 10.2174/0124681873279865231126034248.
7. Latypova L.R., Andriianova A.N., Usmanova G.S., Salikhov R.B., Mustafin A.G. *Polymer International*. 2023. V. 72. N 4. P. 440-450. DOI: 10.1002/pi.6490.
8. Gadiev R.M., Lachinov A.N., Kornilov V.M., Salikhov R.B., Rakhmeev R.G., Yusupov A.R. *JETP letters*. 2010. V. 90. P. 726-730. DOI: 10.1134/S0021364009230088.
9. Mustafin A.G., Latypova L.R., Andriianova A.N., Salikhov S.M., Sattarova A.F., Mullagaliev I.N., Abdrakhmanov I.B. *Macromolecules*. 2020. V. 53. N 18. P. 8050-8059. DOI: 10.1021/acs.macromol.0c01308.
10. Salikhov R.B., Lachinov A.N., Bunakov A.A. *Physics of the Solid State*. 2007. N 49. P. 185-188. DOI: 10.1134/S1063783407010295.
11. Bunakov A.A., Lachinov A.N., Salikhov R.B. *Technical Physics*. 2003. V. 48. P. 626-630. DOI: 10.1134/1.1576480.
12. Punetha V. D., Rana S., Yoo H.J., Yoo H.-j., Chaurasia A., Mcleskey J.T., Ramasamy M.S., Sahoo N.K., Cho J.W. *Prog. Polym. Sci.* 2017. V. 67. P. 1-47. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010.
13. Sadretdinova Z.R., Akhmetov A.R., Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Salikhov T.R. *Mendelev Communications*. 2023. V. 33(3). P. 320-322. DOI: 10.1016/j.mencom.2023.04.007.
14. Salikhov R.B., Zilberg R.A., Bulysheva E.O., Ostaltsova A.D., Salikhov T.R., Teres Y.B. *Lett. Mater.* 2023. V. 13. N 2. P. 132-137. DOI: 10.22226/2410-3535-2023-2-132-137.
15. Салихов Р.Б., Остальцова А.Д., Салихов Т.Р., Муллагалиев И.Н. *Вестн. Башкир. ун-та*. 2024. Т. 29. № 2. С. 75-79. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.2.4. Salikhov R.B., Ostaltsova A.D., Salikhov T.R., Mullagaliev I.N. *Vestn. Bashkir. Univ.* 2024. V. 29. N 2. P. 75-79. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.2.4.
16. Салихов Р.Б., Муллагалиев И.Н., Остальцова А.Д., Важаев К.В. *Изв. Тул. гос. ун-та. Науки о Земле*. 2024. № 4. С. 12-24. Salikhov R.B., Mullagaliev I.N., Ostaltsova A.D., Vazhdaev K.V. *Izv. Tula State Univ. Earth Sci.* 2024. N 4. P. 12-24.
17. Kolesov S.V., Gurina M.S., Mudarisova R.K. *Russian Journal of General Chemistry*. 2018. V. 88. P. 1694-1698. DOI: 10.1134/S1070363218080224.
18. Kolesov S.V., Gurina M.S., Mudarisova R.K. *Polymer Science, Series A*. 2019. V. 61. P. 253-259. DOI: 10.1134/S0965545X19030076.
19. Barck K., Butler M.F. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. V. 98 N 4. P. 1581-1593. DOI: 10.1002/app.22177.
20. Boddohi S., Moore N., Johnson P.A., Kipper M.J. *Biomacromolecules*. 2009. V. 10. N 6. P. 1402-1409. DOI: 10.1021/bm801513e.
21. Shu X.Z., Zhu K.J. *Journal of Microencapsulation*. 2001. V. 18. N 2. P. 237-245. DOI: 10.1080/02652040010000415.
22. Bernkop-Schnürch A., Dünnhaupt S. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2012. V. 81. N 3. P. 463-469. DOI: 10.1016/j.ejpb.2012.04.007.
23. Gurina M.S., Vil'danova R.R., Badykova L.A., Vlasova N.M., Kolesov S.V. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017. V. 90. P. 219-224. DOI: 10.1134/S1070427217020100.
24. Guo R., Chen L., Cai S., Liu Z., Zhu Y., Xue W., Zhang Y. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2013. V. 24. P. 2093-2100. DOI: 10.1007/s10856-013-4977-3.
25. Chen Z., Jiang X., Boyjoo Y., Zhang L., Li W., Zhao L., Li X. *Electrochemical Energy Reviews*. 2024. V. 7. N 1. P. 26. DOI: 10.1007/s41918-024-00223-y.
26. Lan X., Du T., Zhuo J., Wang T., Shu R., Li Y., Wang J. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. P. 135577. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.135577.
27. Oh J.Y., Choi B.K., Liu Y., Seo D.S. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2024. V. 35. N 16. P. 1096. DOI: 10.1007/s10854-024-12871-3.
28. Franchin L., Casalini S., Cester A., Paccagnella A., Bonaldo S. *IEEE Sensors Journal*. 2024. V. 24. N 17. P. 27134. DOI: 10.1109/JSEN.2024.3428345.
29. Jin H., Kim K., Kim K., Park S., Shin E.Y., Heo J.W., Son H.J. *Journal of Materials Chemistry*. 2024. V. 12. N 24. P. 8719-8726. DOI: 10.1039/D4TC01377H.
30. He Z., Asare-Yeboah K., Bi S. *Coatings*. 2024. V. 14. N 9. P. 1080. DOI: 10.3390/coatings14091080.
31. Струков Д.А., Картопольцев С.А., Скиба С.С. *Рос. хим. ж.* 2024. Т. 68. № 4. С. 60-66. DOI: 10.6060/rcj.2024684.7. Strukov D.A., Kartopol'cev S.A., Skiba S.S. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 4. P. 60-66. DOI: 10.6060/rcj.2024684.7.
32. Шиндряев А.В., Лебедев А.Е., Меньшутина Н.В. *Рос. хим. ж.* 2023. Т. 67. № 2. С. 28-36. DOI: 10.6060/rcj.2023672.3. Shindryaev A.V., Menshutina N.V., Lebedev A.E. *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 2. P. 28-36. DOI: 10.6060/Rcj.2022672.3.
33. Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. № 2. С. 59-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6903. Smirnova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 59-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6903.
34. Опра Д.П., Железнов В.В., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. № 9. С. 53-61. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7016. Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Sokolov A.A., Podgorbunsky A.B., Gnedenkov S.V. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 53-61. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.7016.
35. Базунова М.В., Алмаев Б.Ф. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. № 9. С. 45-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6963. Bazunova M.V., Almaev B.F. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 45-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6963.

Поступила в редакцию 20.03.2025
Принята к опубликованию 04.09.2025

Received 20.03.2025
Accepted 04.09.2025