**Вольт-амперные и спектральные характеристики гетероструктур
водорастворимый фуллерен – 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина***А. С. Мазинов, В. С. Гурченко, А. С. Тютюник*

Представлены спектры пропускания и поглощения электромагнитного излучения для тонких пленок, полученных методом полива из растворов фуллерена в воде и 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина в хлороформе. Описана методика получения, синтез, микроскопия углеродных и органических пленок. Показаны спектры взаимодействия электромагнитного излучения с тонкими пленками в видимом (длины волн 400–920 нм) и ИК (волновые числа 650–4000 см⁻¹) диапазонах. Определены оптимальные толщины активных слоев гетероструктуры на основе водных растворов фуллерена и 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина, что позволило получить максимальное увеличение проводимости.

Ключевые слова: фуллерен, изатин, тонкопленочные гетероструктуры, вольт-амперные характеристики, спектральный анализ.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-54-59

Введение

Современное развитие средств телекоммуникации вынуждает исследователей осваивать новые частотные диапазоны с одновременной разработкой новой приемопередающей радиоаппаратуры [1]. Поиск новых материалов и молекулярных соединений, которые смогут эффективно взаимодействовать с электромагнитным излучением в различных частотных диапазонах, становится первоочередной задачей современных ученых [2].

Фуллерен C₆₀ вызывал большой интерес благодаря своим структурным и химическим особенностям [3, 4]. В частности, стоит отме-

тить сильные акцепторные свойства фуллерена, из-за которых он получил широкое применение в солнечной энергетике [5]. На это также указывают последние разработки углеродо-органических гетероструктур в области фотовольтаики [6]. Однако стоит отметить, что создание активных слоев фуллерена методами жидкой химии затруднительно в связи с его низкой растворимостью. Интерес вызывает то, что относительно высокая концентрация C₆₀ может быть достигнута простым перемешиванием C₆₀ в воде в течении длительного периода, в результате которого получается однородный раствор под названием Fullerene-Water System (FWS) [7].

Тем не менее, информация об исследовании оптических и проводящих свойств углеродных (FWS) и органических (изатинов) тонких пленок в литературе встречается крайне редко. В связи с этим в данной работе была предпринята попытка создания барьерной гетероструктуры на основе FWS и IMPH (N-isoamylisatin 4-methylphenylhydrazone) и последующее исследование эффектов воздействия электромагнитных волн оптического диапазона на полученные наноструктурированные пленки.

Мазинов Алим Сеит-Аметович, доцент кафедры, к.т.н.
E-mail: mazinovas@cfuv.ru

Гурченко Владимир Сергеевич, аспирант.

Тютюник Андрей Сергеевич, аспирант.

Крымский федеральный университет
им. В. И. Вернадского.

Россия, Республика Крым, 295007, г. Симферополь,
просп. Вернадского, 4.

Статья поступила в редакцию 01 марта 2021 г.

© Мазинов А. С.-А., Гурченко В. С., Тютюник А. С.,
2021

Синтез и микроскопия тонких пленок

Фуллеренсодержащий водный раствор синтезировался из кристаллического C_{60} . Используя в качестве растворителя N-метилпирролидон, объемом 25 мл, растворили 20 мг исходного фуллерена, после чего суспензия приобрела коричнево-фиолетовый цвет. Далее полученный раствор смешивали с дистиллированной водой, объем которой варьировался в диапазоне от 12,5 до 100 мл. Затем полученный темно-красный прозрачный раствор перемешивали в течение 1 часа и подвергали исчерпывающему диализу против деионизованной воды. В результате, после пропускания диализа через фильтр был получен прозрачный коричневато-желтый раствор, хранение которого осуществлялось при температуре 10 °С. Fullerene-Water System, или же молекулярно-коллоидный фуллерен, имел чистоту 99,9 % [8].

Синтез органического соединения IMPH производился по методике, описанной в работе [9]. В метаноле, объемом 50 мл, растворили 2,03 г (0,01 ммоль) N-изоамилизатина в процессе непрерывного перемешивания и нагрева. К полученному раствору был добавлен 4-метилфенилгидразин массой 1,35 г (0,011 ммоль). При постоянном перемешивании процесс кипячения смеси продолжался в течение 1–2 ч вплоть до образования осадка. После пропускания раствора через фильтр целевые продук-

ты очищали перекристаллизацией из этанола. В результате синтеза IMPH было получено 2,4 г, причем с выходом 73 %.

Для формирования пленочных структур использовался метод капельного литья из раствора [10]. Органическое соединение IMPH было растворено в хлороформе при концентрации 0,5 мг/мл. Массовая доля хлороформа составила 99 %, доля примесей составила 0,6 %, в том числе этанола 0,4 %. Для осаждения пленок из водорастворимого фуллерена не было необходимости в применении дополнительного растворителя. Выдержанные суспензии наносились на диэлектрические и проводящие подложки, предназначенные для измерений электрических параметров активных слоев, а также для исследования взаимодействия пленочных структур в заданных частотных диапазонах. Оценка поверхности сформированных пленок осуществлялась с использованием просвечивающей и отражённой микроскопии на базе микроинтерферометра ЛОМО МиИ-4М (рис. 1).

Поверхности пленочных структур фуллерена и изатина можно описать как относительно однородные. Толщина плёнок водного раствора фуллерена составила 1,8–1,9 мкм (рис. 1, а). Тогда как для органических пленок, осажденных из раствора изатина в хлороформе, толщина варьировалась в диапазоне 2,2–2,3 мкм (рис. 1, б).

Рис. 1. Микроскопия тонких пленок FWS (а) и IMPH (б).

Средневолновые ИК-спектры оптического поглощения

После формирования углеродных и органических тонких пленок было проведено исследование взаимодействия средневолнового ИК-излучения с полученными элементами ге-

тероструктуры. Инфракрасные спектры записывались на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR) в диапазоне волновых чисел $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Пленки FWS (рис. 2 кривая 1) отличаются наличием характерных узких по-

лос поглощения 1181 и 1427 см^{-1} , а также в интервале $667\text{--}1667\text{ см}^{-1}$. Данные пики обусловлены связями $\text{C} - \text{C}$ молекул C_{60} , однако они частично перекрываются с другими полосами. Наличие пиков поглощения в области $1649\text{--}1659\text{ см}^{-1}$ обусловлено $\text{C} = \text{O}$ связью карбонильной группы амида, а поглощение $1000\text{--}1099\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям группы $\text{C} - \text{O}$. Также стоит отметить отсутствие полос, характерных для аминокислот.

Для органических пленок IMPH данный диапазон волновых чисел характеризуется значительным количеством пиков поглощения, что обусловлено наличием многочисленных химических связей в молекуле 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина (рис. 2 кривая 2). Пики колебаний групп атомов $\text{C} = \text{O}$ и $\text{C} = \text{N}$ обнаруживаются на частотах 1557 и 1671 см^{-1} . В области $1363\text{--}1609\text{ см}^{-1}$ основная роль принадлежит валентным колебаниям бензольных колец. В диапазоне полос

поглощения $1053\text{--}1294\text{ см}^{-1}$ прослеживается последовательность максимумов поглощения вследствие деформационных и валентных колебаний групп $\text{C} - \text{N}$, $\text{C} - \text{C}$ и $\text{C} - \text{H}$. Деформационные колебания групп $\text{C} - \text{H}$ обнаружены в области $743\text{--}1127\text{ см}^{-1}$. В диапазоне волновых чисел $2501\text{--}3002\text{ см}^{-1}$ прослеживается незначительное количество пиков поглощения.

Увеличения волнового числа сопровождается менее разнообразным количеством пиков, причем в основном в диапазоне $2501\text{--}3002\text{ см}^{-1}$. Пленки FWS отличаются наличием одиночного широкого максимума на интервале $2768\text{--}2968\text{ см}^{-1}$, который можно отнести к колебательным модам $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H}$ (рис. 2 кривая 1). Дополнительно можно отметить относительно протяженную полосу поглощения в диапазоне $3002\text{--}3602\text{ см}^{-1}$ с максимумом на 3335 см^{-1} . У органических пленок IMPH наблюдается серия полос поглощения в области $2858\text{--}3398\text{ см}^{-1}$, которые связаны с колебаниями групп $\text{N} - \text{H}$ и $\text{C} - \text{H}$ (рис. 2 кривая 2).

Рис. 2. ИК-спектры оптического поглощения пленок FWS (1) и IMPH (2).

Спектры оптического пропускания в видимом диапазоне

Исследование эффектов воздействия электромагнитных волн видимого диапазона на наноструктурированные пленки FWS и органического IMPH выполнено при помощи призмного монохроматора с галогеновой лампой и ИК-фильтром в диапазоне волн $400\text{--}920\text{ нм}$. Перед проведением каждой серии экспериментов выполнялась калибровка спектрометра по линии водорода. Нормировка базиса производилась на чистую подложку. Для

оценки влияния электромагнитных волн на тонкие пленки была подготовлена серия образцов с постепенным увеличением концентрации FWS в IMPH. Нормированные на спектры чистых подложек зависимости интенсивностей прошедших сигналов исследуемых материалов имели не менее $1,5 \times 10^3$ точек при длительности поворота призмы не менее 30 минут (рис. 3). Полученные зависимости прохождения можно охарактеризовать как относительно ровные, но с постепенным уменьшением коэффициента прохождения при увеличении концентрации FWS. Минимальными

характеристиками прохождения обладали углеродные пленки, максимальными – органические пленки. Однако стоит отметить нали-

чие коротковолновых экстремумов, в диапазоне 420–500 нм, вероятнее всего, связанных с пиками поглощения.

Рис. 3. Оптические спектры пропускания T видимого диапазона пленочных структур: 1 – IMPH; 2 – IMPH 85 % + FWS 15 %; 3 – IMPH 70 % + FWS 30 %; 4 – IMPH 55 % + FWS 45 %; 5 – FWS 100 %.

Проводящие свойства пленок

Проводящие характеристики плёнок водорастворимого фуллерена и гетероструктуры на основе FWS и IMPH исследовались последовательно при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A. В качестве контактной группы были использованы алюминий и оксид индия-олова (ITO), полученные методом вакуумного напыления. Удельное сопротивление контактов составля-

ло менее 20 Ом/квadrat, геометрические размеры составляли 10×10 мм. Гетероструктура (ITO-FWS-IMPH-Al), как и чистый водорастворимый фуллерен (ITO-FWS-Al) были представлены в виде «сэндвича». Измерения проводимости пленочных структур проводились не менее 10 раз, при этом с дальнейшим усреднением. Первичное исследование кинетики заряда осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик (рис. 4).

Рис. 4. Вольт-амперные характеристики структур: ITO-FWS-Al (а) и гетероструктуры ITO-FWS-IMPH-Al (б), при концентрациях фуллерена: 1 – 0,15 мг/см²; 2 – 0,3 мг/см²; 3 – 0,45 мг/см².

С целью определения оптимальной концентрации чистого водорастворимого фуллерена в системе ITO-FWS-Al, было подготовлено 3 серии образцов с объемами наносимого исходного материала 0,3 мл, 0,6 мл и 0,9 мл,

что соответствовало количеству вещества, нормированному на площадь, соответственно 0,15 мг/см²; 0,3 мг/см² и 0,45 мг/см² (рис. 4, а). При массовой доли фуллерена 0,45 мг/см² общий вид вольт-амперной характеристики –

нелинейный и аналогичен характеристике диода с прямыми токами $1,1 \times 10^{-7}$ А и обратными $1,36 \times 10^{-9}$ А. Для FWS с количеством вещества $0,3 \text{ мг/см}^2$ характеристика линейна и симметрична с токовыми параметрами 1×10^{-4} А. Наименьшими проводящими свойствами обладает пленка фуллерена с массовой долей $0,15 \text{ мг/см}^2$, здесь характеристика несимметрична при прямых токах $4,1 \times 10^{-9}$ А и обратных 1×10^{-9} А.

Формирование гетероструктуры ИТО-FWS-IMPH-Al осуществлялось путем осаждения органического изатина на алюминий и водорастворимого фуллерена на ИТО. Объем IMPH оставался неизменным и был равен 1 мл, что соответствовало количеству вещества, нормированному на площадь: $0,5 \text{ мг/см}^2$. Концентрация фуллерена в системе FWS-IMPH, аналогично измерению проводящих свойств чистого FWS, была представлена в трех вариациях: $0,15 \text{ мг/см}^2$; $0,3 \text{ мг/см}^2$ и $0,45 \text{ мг/см}^2$. Добавление органического соединения IMPH существенно не повлияло на проводящие свойства фуллерена с массовой долей $0,45 \text{ мг/см}^2$ (рис. 4, б). Вольт-амперная характеристика такой гетероструктуры идентична ВАХ фуллерена данной концентрации. При количестве вещества фуллерена $0,3 \text{ мг/см}^2$ в системе FWS-IMPH прослеживается увеличение токов более чем на порядок, причем вплоть до значений 5×10^{-3} А. Дальнейшее уменьшение концентрации C_{60} в гетероструктуре, когда массовая доля фуллерена составляет всего $0,15 \text{ мг/см}^2$, приводит к значительному увеличению проводящих свойств, в сравнении с чистой основой. Так, при добавлении IMPH прямые токи возросли более чем на 6 порядков, а именно, со значений токов 1×10^{-9} до 1×10^{-3} А.

Заключение

В рамках данной работы показаны результаты исследования взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с тонкими пленками FWS и IMPH. Исследуемые органические структуры оказались менее чувствительны к электромагнитному излучению видимого диапазона, в сравнении с водным раствором фуллерена. Увеличение концентрации FWS в IMPH пока-

зало постепенное уменьшение коэффициентов прохождения в диапазоне длин волн 400–920 нм. Наглядно показана и охарактеризована морфология поверхности полученных тонких пленок. Экспериментальным путем определены оптимальные концентрации вещества для построения потенциального барьера на основе водорастворимого фуллерена и органического соединения 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина. Наибольших проводящих свойств гетероструктуры ИТО-FWS-IMPH-Al и системы ИТО-FWS-Al удалось достичь при количестве вещества водорастворимого фуллерена, нормированного на площадь – $0,3 \text{ мг/см}^2$. Однако поведение ВАХ таких систем становится идентично диодной лишь при количестве вещества FWS $0,45 \text{ мг/см}^2$.

Авторы благодарят сотрудников Российской биотехнологической компании «С60Био» (Москва, «Сколково») за предоставленный образец водорастворимого фуллерена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-32-90038.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liu J., Lucas E., Raja A. S., He J., Riemensberger J., Wang R. N., Karpov M., Guo H., Bouchand R., Kippenberg T. J. // Nat. Photonics. 2020. Vol. 14. № 8. P. 486.
2. Старостенко В. В., Мазинов А. С., Тютюник А. С., Фитаев И. Ш., Гурченко В. С. // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 1. С. 98.
3. Giacalone F., Martín N. // Chemical Reviews. 2006. Vol. 106. № 12. P. 5136.
4. Qian L., Steven E. B., Prashant S. // Advanced Materials. 2020. Vol. 32. № 4. P. 1903882.
5. Гусев А. Н., Мазинов А. С., Шевченко А. И., Тютюник А. С., Гурченко В. С., Брага Е. В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 19. С. 40.
6. Гусев А. Н., Мазинов А. С., Шевченко А. И., Тютюник А. С., Гурченко В. С., Брага Е. В. // Прикладная физика. 2019. № 6. С. 48.
7. Siepi M., Politi J., Dardano P., Amoresano A., De Stefano L., Maria Monti D., Notomista E. // Nanotechnology. 2017. Vol. 28. № 33. P. 335601.
8. Andreev S. M., Purgina D. D., Bashkatova E. N., Garshev A. V., Maerle A. V., Khaitov M. R. // Nanotechnologies in Russia. 2014. Vol. 9. P. 369.
9. Cigáň M., Jakusová K., Gáplovský M., Filo J., Donovalová J., Gáplovský A. // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. Vol. 14. P. 2064.
10. Мазинов А. С., Тютюник А. С., Гурченко В. С. //

Current-voltage and spectral characteristics of heterostructures of fullerene-water system – N-isoamylisatin 4-methylphenylhydrazone

A. S. Mazinov, V. S. Gurchenko, and A. S. Tyutyunik

Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia
E-mail: mazinovas@cfuv.ru

Received March 01, 2021

The paper presents the transmission and absorption spectra of electromagnetic radiation for thin films obtained by pouring from solutions of fullerene-water system and N-isoamylisatin 4-methylphenylhydrazone in chloroform. The method of obtaining, synthesis, microscopy of carbon and organic films is described. Shown are the spectra of the interaction of electromagnetic radiation with thin films in the vision (400–920 nm) and IR (650–4000 cm⁻¹) ranges. The optimal thicknesses of the active layers of the heterostructure based on aqueous solutions of fullerene and N-isoamylisatin 4-methylphenylhydrazone were determined, which made it possible to obtain the maximum increase in conductivity.

Keywords: fullerene, isatin, thin-film heterostructures, current-voltage characteristics, spectral analysis.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-3-54-59

REFERENCES

1. J. Liu, E. Lucas, A. S. Raja, J. He, J. Riemensberger, R. N. Wang, M. Karpov, H. Guo, R. Bouchand, and T. J. Kippenberg, *Nat. Photonics* **14** (8), 486 (2020).
2. V. V. Starostenko, A. S. Mazinov, A. S. Tyutyunik, I. Sh. Fitaev, V. S. Gurchenko, *St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics* **13** (1), 98 (2020).
3. F. Giacalone and N. Martín, *Chemical Reviews* **106** (12), 5136 (2006).
4. L. Qian, E. B. Steven, and S. Prashant, *Advanced Materials* **32** (4), 1903882 (2020).
5. A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko, and E. V. Braga, *Technical Physics Letters* **45** (10), 997 (2019).
6. A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko, and E. V. Braga, *Applied Physics*, No. 6, 48 (2019) [in Russian].
7. M. Siepi, J. Politi, P. Dardano, A. Amoresano, L. De Stefano, D. Maria Monti, and E. Notomista, *Nanotechnology* **28** (33), 335601 (2017).
8. S. M. Andreev, D. D. Purgina, E. N. Bashkatova, A. V. Garshev, A. V. Maerle, and M. R. Khaitov, *Nanotechnologies in Russia* **9**, 369 (2014).
9. M. Cigán, K. Jakusová, M. Gáplovský, J. Filo, J. Donovalová, and A. Gáplovský, *Photochem. Photobiol. Sci.* **14**, 2064 (2015).
10. A. S. Mazinov, A. S. Tyutyunik, and V. S. Gurchenko, *Applied Physics*, No. 2, 64 (2020) [in Russian].