

06;08

## Вольт-амперные характеристики и фотоэлектрический эффект гетероструктур фуллерен C<sub>60</sub>—4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина

© А.Н. Гусев, А.С. Мазинов<sup>†</sup>, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Россия

<sup>†</sup> E-mail: mazinovas@cfuv.ru

Поступило в Редакцию 22 мая 2019 г.

В окончательной редакции 20 июня 2019 г.

Принято к публикации 21 июня 2019 г.

Представлены результаты использования 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина для оптимизации гетероструктур на основе фуллерена. Описаны методика получения, микроскопия, а также результаты ИК-спектроскопии и исследования электрофизических свойств тонких пленок данного гидразона совместно с фуллереном C<sub>60</sub>. Добавление рассматриваемого органического вещества к фуллереновым пленкам позволило увеличить фотопроводимость на два порядка по сравнению с фотопроводимостью пленок C<sub>60</sub>. Полученные тонкопленочные структуры имеют выпрямляющие световые вольт-амперные характеристики.

**Ключевые слова:** вольт-амперные характеристики, тонкопленочные структуры, фуллерен, гидразон, фотоэлектрический эффект.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.19.48317.17884

Революция в области применения оптоэлектронных молекулярных соединений привела к возможности использования принципиально новых фотоэлектрических материалов. Особый интерес появился к связкам углеродных и органических материалов, которые могут стать мостиком между традиционной и органической электроникой. Появление возможности их использования в микроэлектронике и фотоэлектрических технологиях позволило лучше понять свойства таких материалов и перспективы их применения. Благодаря простоте и дешевизне производства органические функциональные слои особо привлекательны для фотогальваники и TFT-схемотехники. Например, использование рулонной технологии (roll-to-roll) позволяет производить микросхемы посредством прямого „печатания“ электронных схем с высокой скоростью [1]. Известно, что органические материалы представляют собой сопряженные твердые частицы, в которых наблюдаются как оптическое поглощение, так и частичный делокализованный перенос заряда.

Хорошо известные органические соединения на основе изатина и его производных до недавнего времени использовались в основном как лекарственные препараты (в качестве антиоксидантов, антимикробных и противораковых средств) [2–4]. Однако в последнее десятилетие производные изатина также привлекают все большее внимание исследователей как доступные фотохромные материалы, эффективно поглощающие и в ряде случаев испускающие электромагнитное излучение в видимом диапазоне [5–7]. Легкость химической модификации изатинового ядра позволяет осуществлять „тонкую настройку“ желаемых свойств. Кроме того, применение производных изатина, обладающих сильными акцепторными свойствами, в фотоэнергетике позволило

получить КПД свыше 9% [8]. С другой стороны, фуллерен зарекомендовал себя как относительно сильный акцептор, а соединения производных изатина и C<sub>60</sub> также проявили себя как перспективные акцепторы для фотовольтаики [9].

Тем не менее информация об использовании производных изатина для создания фотоустройств в литературе встречается крайне редко, в связи с чем была предпринята попытка создания гетероструктуры на основе фуллерена C<sub>60</sub> и 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина (N-isoamylisatin 4-methylphenylhydrazone — IMPH).

Синтез органического прекурсора осуществляли по следующей методике. N-изоамилизатин в количестве 2.03 g (0.01 mol) (синтезирован по методике, описанной в [5]) растворяли в 50 ml метанола. Затем к раствору добавляли 1.35 g (0.011 mol) 4-метилфенилгидразина. Смесь кипятили при перемешивании в течение часа. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом, перекристаллизовывали из этанола. Было получено 2.4 g целевого продукта с выходом 73%. Полученное соединение охарактеризовано по данным ИК-, ЯМР-спектроскопии.

В качестве базового акцептора был взят C<sub>60</sub>, полученный методом распыления графита [10,11]. Для получения пленок фуллерена и IMPH были приготовлены растворы из соответствующих твердотельных заготовок. В качестве растворителей использовались соответственно дихлорметан и хлороформ. Для изучения оптических и проводящих свойств растворы C<sub>60</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и гидразона в CHCl<sub>3</sub> были нанесены методом полива на стеклянные и проводящие подложки.

Для формирования гетероперехода C<sub>60</sub> был нанесен на алюминий, а гидразон — на стеклянные подложки

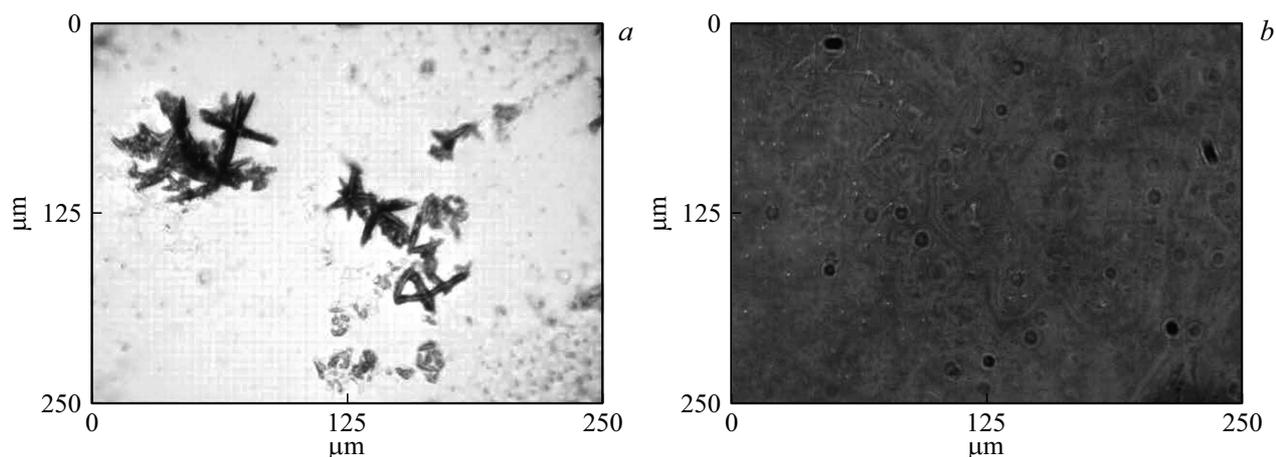


Рис. 1. Микрометрия исходных пленок фуллера (а) и IMPH (b).

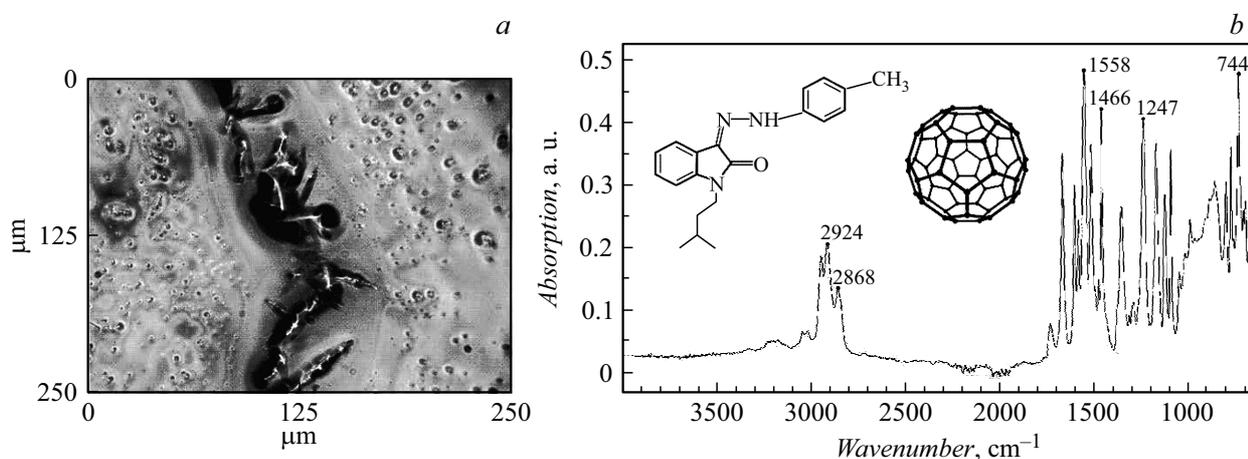


Рис. 2. Микрофотография (а) и ИК-спектры поглощения (b) переходного слоя  $C_{60}$ –IMPH.

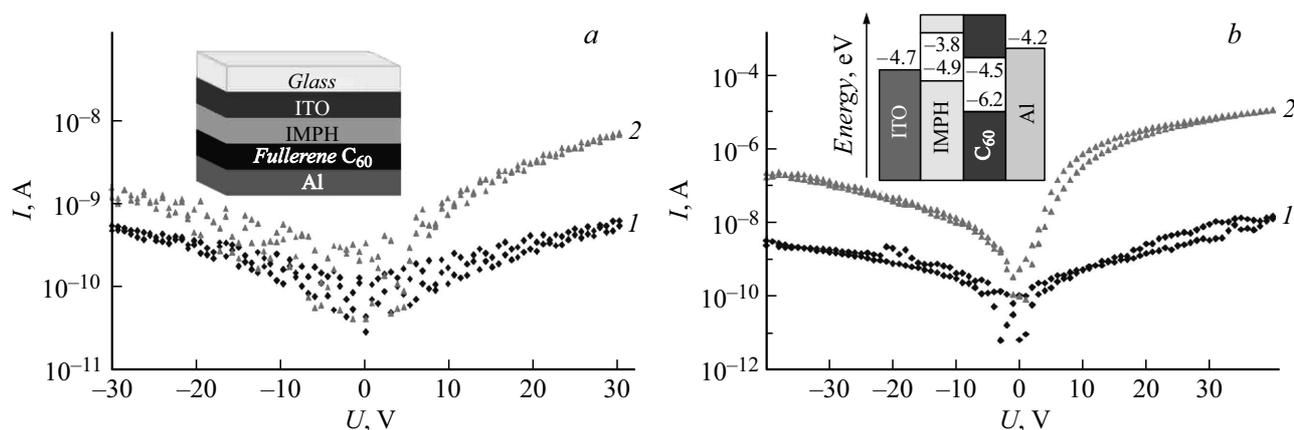
с проводящим слоем оксида индия-олова с удельным сопротивлением  $16\text{--}18\ \Omega/\text{sq}$ . Оптическая прозрачность подложек составляла не менее 82%. Алюминиевые тонкие пленки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл, обладали высокой однородностью, малой шероховатостью и имели удельное сопротивление  $40\ \Omega/\text{sq}$ .

При формировании рабочих слоев на каждом этапе получения слоистых структур проводился визуальный анализ с применением микроинтерферометра МИИ-4М с дополнительным освещением полупроводниковым лазером и удлиненным оптическим путем на фотокамеру с 1/2FF 10 MP матрицей. Инфракрасные спектры каждого из функциональных слоев, включая и переходные слои  $C_{60}$ –гидразон, записывались на ИК-фурье-спектрометре Agilent Cary 630 FTIR с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR) в диапазоне  $4000\text{--}650\ \text{cm}^{-1}$  с разрешением  $4\ \text{cm}^{-1}$ . Фотоэлектрические и проводящие характеристики измерялись на комплексе с экранированной камерой с помощью анализатора полупроводниковых приборов Keysight B1500A. В качестве источника освещения использовалась ин-

тегрированная в камеру светодиодная матрица. Общая приходящая мощность на образец составила приблизительно  $60\ \text{mW}$ , а плотность ее потока — порядка  $300\ \text{W}/\text{m}^2$ . При всех измерениях рабочая температура в экранирующей камере не превышала  $30^\circ\text{C}$ .

Первичный микрометрический анализ образцов фуллеренов (рис. 1, а) показал неоднородность пленок, а именно наличие „звездообразных“ структур, организованных путем самосборки. Размеры отдельных образований достигают  $16\text{--}20\ \mu\text{m}$ , при этом толщина пленки составляет  $150\text{--}200\ \text{nm}$ . Пленки гидразона в свою очередь относительно однородны (рис. 1, б). Высокую однородность полученной пленки можно объяснить значительной длиной молекулы 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина, в частности амил-радикала. Толщина пленок составляет  $1.8\text{--}2\ \mu\text{m}$ . Переходные слои фуллерен–IMPH имеют смешанную морфологию, в которой наноструктурированные молекулы  $C_{60}$  сформировались в отдельные остовы (рис. 2, а).

При исследовании спектральных зависимостей необходимо отметить значительное количество пиков погло-



**Рис. 3.** Темновые (1) и световые (2) вольт-амперные характеристики исследованного фуллерена  $C_{60}$  (a) и композита  $C_{60}$ -IMPH (b).

шения, обусловленное сложностью строения молекулы 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина (рис. 2, b). В области малых длин волн ( $3400\text{--}2860\text{ cm}^{-1}$ ) наблюдается несколько полос поглощения, связанных с колебаниями групп N-H и C-H. При  $1672$  и  $1558\text{ cm}^{-1}$  обнаруживаются пики, обусловленные колебаниями групп атомов C=O и C=N соответственно. В области  $1610\text{--}1364\text{ cm}^{-1}$  основной вклад в поглощение вносят валентные колебания C=C бензольных колец. Пик очень малой интенсивности при  $1429\text{ cm}^{-1}$  можно отождествить с влиянием  $C_{60}$ . Следующая условная последовательность максимумов поглощения расположена при  $1295\text{--}1054\text{ cm}^{-1}$  и формируется под действием деформационных и валентных колебаний таких фрагментов молекулы, как C-N, C-C, C-H. Значительное поглощение оптического излучения гидразоном при  $1180\text{ cm}^{-1}$  мешает обнаружению пика фуллерена ( $1183\text{ cm}^{-1}$ ). При  $1128\text{--}744\text{ cm}^{-1}$  определяющую роль играют деформационные колебания групп C-H в бензольных кольцах и алкильном заместителе.

Электрофизические свойства структур исследовались последовательно. В качестве контактной группы были выбраны наиболее распространенные материалы: алюминий и оксид индия-олова (ИТО). Первоначально рассматривались вольт-амперные характеристики (ВАХ) непосредственно контактной группы Al-ИТО. Далее каждый из функциональных слоев помещался описанным выше методом нанесения между контактной группой.

Пленки гидразона показали нелинейную, но симметричную ВАХ относительно нулевых напряжений и токов. Для фуллереновых пленок в системе Al- $C_{60}$ -ИТО наблюдается слабая нелинейность при обратных токах  $300\text{ pA}$  и прямых токах  $400\text{ pA}$  для напряжений  $30\text{ V}$  (рис. 3, a). Сэндвич-гетероструктура Al- $C_{60}$ -IMPH-ИТО (вставка на рис. 3, a) при темновых измерениях также показала несимметричность с соответствующими токами  $6$  и  $12\text{ nA}$  при тех же напряжениях (рис. 3, b).

После серии измерений темновых характеристик все промежуточные и барьерные образцы подвергались облучению светодиодной матрицей. Пленки гидразона не показали фотоактивности. Для структуры Al- $C_{60}$ -ИТО наблюдалась асимметричность с токами  $1.4$  и  $7\text{ nA}$  при  $-30$  и  $30\text{ V}$  соответственно, а также увеличение тока на порядок (рис. 3, a). Световое воздействие на гетероструктуру Al- $C_{60}$ -IMPH-ИТО привело к увеличению силы тока при прямом напряжении на три порядка: значения обратных токов составили  $240\text{ nA}$ , а прямых —  $12\text{ }\mu\text{A}$  при тех же напряжениях (рис. 3, b).

Таким образом, добавление 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина в систему Al- $C_{60}$ -ИТО позволило увеличить несимметричность темновых ВАХ практически в 2 раза. Фотоэлектрические характеристики подобных структур показали увеличение прямых токов на три порядка, что на два порядка выше возрастания токов пленок на основе лишь фуллерена  $C_{60}$ . Вид ВАХ, а также анализ зонной диаграммы (вставка на рис. 3, b) позволяют говорить о том, что на границе раздела гидразон- $C_{60}$  возникает потенциальный барьер, обусловленный различной морфологией базовых молекулярных систем и требующий дополнительных исследований.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Lin Z., Guo X., Zhou L., Zhang C., Chang J., Wu J., Zhang J. // *Org. Electron.* 2018. V. 54. P. 80–88.
- [2] Ibrahim H.S., Abou-Seri S.M., Ismail N.S.M., Elaasser M.M., Aly M.H., Abdel-Aziz H.A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2016. V. 108. P. 415–422.
- [3] Aneja B., Khan N.S., Khan P., Queen A., Hussain A., Rehman T., Alajmi M.F., El-Seedi H.R., Ali S., Hassan I., Abid M. // *Eur. J. Med. Chem.* 2019. V. 163. P. 840–852.

- [4] *Eggadi V., Kulandaivelu U., Sheshagiri S.B.B., Jupalli V.R.* // J. Pharm. Chem. 2016. V. 3. N 2. P. 4–9.
- [5] *Cigáň M., Jakusová K., Gáplovský M., Filo J., Donovalová J., Gáplovský A.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. V. 14. P. 2064–2073.
- [6] *Zheng J., Li Y., Cui Y., Jia J., Ye Q., Han L., Gao J.* // Tetrahedron. 2015. V. 71. P. 3802–3809.
- [7] *Zheng J., Huang F., Lia Y., Xua T., Xua H., Jia J., Ye Q., Gao J.* // Dyes Pigments. 2015. V. 113. P. 502–509.
- [8] *Chochos C.L., Spanos M., Katsouras A., Tatsi E., Drakopoulou S., Gregoriou V.G., Avgeropoulos A.* // Progr. Polym. Sci. 2019. V. 91. P. 51–79.
- [9] *Valitov M.I., Romanova I.P., Gromchenko A.A., Shaikhutdinova G.R., Yakhvarov D.G., Bruevich V.V., Dyakov V.A., Sinyashin O.G., Paraschuk D.Yu.* // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2012. V. 103. P. 48–52.
- [10] *Мазинов А.С., Работягов К.В., Гурченко В.С., Тютюник А.С.* // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2018. Т. 15. В. 2. С. 86–93.
- [11] *Мазинов А.С., Гурченко В.С., Тютюник А.С., Шевченко А.И.* // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2018. Т. 15. В. 4. С. 85–92.