# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И. ВЕРНАДСКОГО»

На правах рукописи

Тютюник Андрей Сергеевич

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗАТИНА, ФУЛЛЕРЕНА И ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

1.3.11 – физика полупроводников

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат технических наук,

доцент

Мазинов А.С.

Симферополь – 2022

### ОГЛАВЛЕНИЕ

| ВВЕДЕНИЕ   | 4         |
|--|-----------|
| ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ              |           |
| И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ   | 10        |
| 1.1. Общие сведения о структуре фуллерена и его производных                    | 10        |
| 1.2. Физические свойства полупроводниковых органических полимеров и            |           |
| металлоорганических соединений   | 13        |
| 1.2.1. Органические комплексы гидразонов и изатинов                            | 15        |
| 1.2.2. Металлоорганические цинковые комплексы                                  | 17        |
| 1.3. Особенности процесса токопереноса заряла в комплексах на основе фуллерена |           |
|  | 19        |
| 1.4. Планарные и объёмные переходы на основе органо-углеродных гетероструктур  | -         |
|  | 21        |
| 1.5. Выводы по главе 1   | 25        |
| ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОЛНЫХ. ОРГАНИЧЕСКИХ И                                  |           |
| МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОЛЫ ИССЛЕЛОВАНИЯ ИХ                        |           |
| ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ   | 26        |
| 2.1. Синтез и получение исследуемых материалов                                 | 26        |
| 211 Получение углеролных материалов метолом лугового контактного разряла и     | -0        |
| 2.1.1. Полу ютие утверодных материалов методом дугового контактного разряда и  | 26        |
| 212 Cuttee opening constants to a second use $212$                             | 20        |
| 2.1.2. CHITES OPT and CERNA IPONSBOGIIBIA I INDPASONA II INSTITUTA             | 20        |
| 2.1.5. Синтез металлоорганических цинковых комплексов                          | 50        |
| 2.2. Генпеноструктурный и ренпенофазовый анализ полученных материалов          | 27        |
|  | )2<br>22  |
| 2.2.1. Рентгенофазовый анализ углеродных и органических материалов             | 55        |
| 2.2.2. Рентгеноструктурный анализ металлоорганических материалов               | 20        |
| аа т<br>"  | 56        |
| 2.3. Формирование и микроскопия поверхностеи полученных тонких пленок          | 20        |
|  | 38<br>20  |
|  | )0<br>40  |
| 2.3.2. Анализ морфологии поверхности исследуемых образцов 2                    | 40<br>4 7 |
| 2.3.3. Атомно-силовая микроскопия пленок фуллерена 2                           | 15        |
| 2.4. Инфракрасная спектроскопия исследуемых образцов 2                         | 17        |
| 2.4.1. ИК спектроскопия углеродных материалов 2                                | 17        |
| 2.4.2. ИК спектроскопия органических материалов                                | 53        |
| 2.4.3. ИК спектроскопия металлоорганических материалов 5                       | 58        |
| 2.5. Методики и аппаратурное обеспечение исследований физических свойств       |           |
| полученных полупроводниковых структур б  | 50        |
| 2.5.1. Методика измерения оптических характеристик, исследуемых образцов в     |           |
| видимом диапазоне б  | 50        |
| 2.5.2.Методика измерений и анализа спектров возбуждения и                      |           |
| люминесценции  | 53        |
| 2.5.3. Методы проведения измерений проводящих и фотоэлектрических              |           |
| характеристик исследуемых материалов   | 54        |
| 2.5.4. Метолы измерения температурных зависимостей полученных образиов         | 59        |
| 255 Метолы измерения электрохимических характеристик органических и            |           |
| метациоорганических материалов   | 70        |
| 2 6 Выволы по главе 2  | 71        |
| ΓΠΔΒΔ 3 ИССПЕЛОВАНИЕ ΦΥΗΚΙΙИΟΗΛΠΑΗΑΙΥ ΟΠΟΕ̈́Ρ И ΠΟΟΤΡΟΕΨИΕ                     | , 1       |
| ΓΕΤΕΡΟΛΤΡΥΚΤΥΡ ΗΛ ΟΛΗΩΡΕ ΥΓΠΕΡΟΠΗΣΙΥ ΟΡΓΛΠΑΠΕΙΟΥ ΙΑ                            |           |
| ΜΕΤΔΠΠΟΟΡΓΔΗΝΨΕCΚΝΧ ΜΔΤΕΡΝΑΠΟΡ   | 72        |
|  | , )       |

| 3.1. Результаты исследований оптических характеристик исходных                   |     |
|--|-----|
| полупроводниковых структур   | 73  |
| 3.2. Результаты исследований люминесцентных свойств органических и               |     |
| металлоорганических структур   | 78  |
| 3.3. Результаты исследований электрофизических свойств исследуемых               |     |
| полупроводниковых структур   | 84  |
| 3.3.1. Проводящие свойства углеродных материалов                                 | 84  |
| 3.3.2. Проводящие свойства органических и металлоорганических материалов         | 89  |
| 3.3.3. Температурные зависимости металлоорганических материалов                  | 93  |
| 3.3.4. N-образные вольт-амперные характеристики металлоорганических              |     |
| соединений   | 97  |
| 3.4. Исследование энергетических диаграмм НОМО-LUMO для металлорганических       |     |
| составляющих и гетеропереходов   | 99  |
| 3.5. Результаты исследований проводящих свойств органо-углеродных гетероструктур |     |
|  | 100 |
| 3.6. Выводы по главе 3 1   | 108 |
| ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРОВОДИМОСТИ И ОПТИЧЕСКОЙ                       |     |
| ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ                             |     |
| БАРЬЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР 1   | 111 |
| 4.1. Расчёт оптической ширины запрещённой зоны для углеродных, органических и    |     |
| металлоорганических плёнок 1   | 111 |
| 4.2. Применение классической модели диодов Шоттки для новых металлоорганических  |     |
| соединений   | 117 |
| 4.3. Применение модели Пуля-Френкеля для органо-углеродных гетероструктур 1      | 120 |
| 4.4. Выводы по главе 4 1   | 123 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ   | 124 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 1                                       | 126 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ  | 128 |

#### **ВВЕДЕНИЕ**

#### Актуальность темы исследования.

Органические полупроводники вызывают большой интерес, благодаря легкости химической модификации молекулярной структуры с заранее заданными свойствами, что в сумме с простотой их реализации и малыми экономическими затратами, позволяет значительно расширить исходную элементную базу современных электронных приборов.

последнее десятилетие азометиновые 3a производные изатина (4метилфенилгидразона N-изоамилизатина — IMPH, 4-хлорбензоилгидразона 3метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она — Hydrazone) зарекомендовали себя как доступные фотохромные материалы, эффективно поглощающие и испускающие электромагнитное излучение В видимом диапазоне. Наряду С НИМИ, металлоорганические соединения на основе комплексов цинка с органическими лигандами, содержащие азометиновую связь C = N, могут быть перспективными в производстве полупроводниковых приборов, благодаря своим уникальным оптическим и люминесцентным свойствам. Люминесцентные свойства таких комплексов подходят для создания излучающих слоев в OLED светодиодах и других органических полупроводниковых устройствах.

Особое внимание обращено к связкам углеродных и органических материалов, которые могут стать мостиком между традиционной и органической электроникой. Для реализации эффективных органических оптоэлектронных полупроводниковых гетероструктур необходимо создание гетероперехода, образуемого на гетерогранице донорного и акцепторного органических полупроводников. Благодаря сильным акцепторным свойствам, фуллерен и его модификации нашли широкое применение в органической электронике. В качестве донорных материалов используются как органические полупроводники (органические полимеры с сопряженными связями), так и неорганические материалы.

Таким образом, тема диссертации является **актуальной**, т.к. посвящена исследованиям физических свойств новых органических и металлоорганических материалов, а также полупроводниковых композитных структур, полученных на их основе.

**Целью работы** является исследование электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств азометиновых производных изатина и фуллерена, а также металлоорганических соединений на основе комплексов цинка для возможности создания на их основе органических полупроводников.

#### Задачи работы:

1. Получение и идентификация тонких плёнок, органических структур и композитных материалов с применением, ароматических и неароматических растворителей методом центрифугирования для создания основных компонентов для новых полупроводников.

2. Исследование оптических свойств полученных тонких плёнок методами фотолюминесценции и спектрофотометрии для создания эффективных переизлучающих устройств.

3. Формирование "сэндвич" гетероструктур (С<sub>60</sub>/IMPH, С<sub>60</sub>/Hydrazone и т.д.) из полученных тонких плёнок и исследование их электрофизических свойств.

4. Получение выпрямляющего барьера Шоттки на границе раздела металлоорганических соединений и алюминиевых тонких плёнок.

5. Построение энергетических диаграмм на основе электрохимических исследований для определения перспектив их применения в оптоэлектронной аппаратуре.

#### Научная новизна:

1. Установлены физические свойства широкого спектра модификаций органических материалов: изатин-β-анил (IβA); фенилгидразон изатина (PHI); фенилгидразон 5-бромизатина (PHBI); фенилгидразон 5-фторизатина (PHFI) и металлоорганических соединений: Бис-триметил-4-((4-метилфенил)имино) (фенилметил)-1-фенил-1Н-пиразол-5-олат цинка (PBAL); Н,н-этилендиамин-

бис(1-фенил-3-метил-4-формилимино—2-пиразолин-5-олат)цинк (PMFP), впервые синтезированных в КФУ им. В.И. Вернадского и необходимых для создания органических полупроводниковых структур.

2. Получен выпрямляющий барьер Шоттки на границе раздела металлоорганических соединений: PBAL; PMFP и алюминиевых тонких плёнок (сила тока в прямой ветви достигает 8 мкА, обратной не превышает 0.1 нА).

3. На основе металлоорганических цинковых комплексов (PBAL) получены полупроводниковые диодные структуры, обладающие N-образными вольт-амперными характеристиками (значения напряжения и тока пика составляют 0.95 В и 0.5 мкА соответственно, напряжение впадины 2.5 В при токах 0.09 мкА, напряжение на восходящей части характеристики равно 4.6 В).

4. Установлено, что добавление органического Hydrazone и IMPH к фуллереновым плёнкам с дальнейшим формированием в виде сложной полупроводниковой "сэндвич" гетероструктуры (ITO-Organic-C<sub>60</sub>-Al), позволило увеличить фототок с 1.96 нА до 57 нА и с 7 нА до 12 мкА в прямой ветви соответственно, по сравнению с фотопроводимостью плёнок C<sub>60</sub>.

5. Изменение химического состава лиганда посредством добавления атома цинка в исходную структуру, позволило увеличить квантовую эффективность до 40% и получить улучшение параметров органической полупроводниковой структуры.

#### Практическая значимость полученных в работе результатов:

1. Полученные флуоресцентные металлоорганические соединения могут использоваться в качестве активных переизлучающих слоев в органических светодиодах, применение которых возможно для различных OLED-приложений.

2. Предложены варианты создания композитных органо-углеродных полупроводниковых гетероструктур на основе фуллерена методом центрифугирования с дальнейшим формированием в виде "сэндвич" структуры.

3. Результаты исследования электрофизических параметров органических и металлоорганических соединений показали, что на их основе возможно создание новых органических полупроводниковых приборов.

4. Полученные результаты электрохимических и температурных исследований металлоорганических соединений показали, что PMFP и PBAL имеют перспективы для их применения в органической оптоэлектронике.

#### Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Электрофизические свойства азометиновых производных изатина и металлорганических комплексов, позволяют использовать их в качестве элементов для композитных гетероструктур.

2. Гетероструктуры на основе фуллерена и органических производных гидразона и изатина обладают выпрямляющими вольт-амперными характеристиками с значением фототока в прямой ветви порядка 10 мкА.

3. Возможность получения барьера Шоттки на границе раздела металлоорганических соединений (PBAL и PMFP) и алюминиевых тонких плёнок.

4. Реализация на основе металлорганических соединений цинковых комплексов (PBAL) диодных структур, обладающих N-образными вольтамперными характеристиками.

<u>Достоверность</u> полученных результатов подтверждается данными из литературных источников и приведенными результатами, полученными с использованием современного высокоточного измерительного оборудования, по стандартным методикам.

Апробация работы. Основные результаты исследований были публиковались представлены, обсуждались И на следующих форумах, конференциях: 28–30-й Международных Крымских конференциях «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо)», Севастополь, 2018-2020; VIIIой международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий» Москва, 2019; XXV-XXVI-ой Международных конференциях «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2019-2020; III-ем Международном научном форуме профессорскопреподавательского состава и молодых ученых «Цифровые технологии: наука, образование, инновации», Москва, 2020; XXIII-ей Международной конференции «Кремний-2020», Ялта, 2020; 14-ой Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения», Саратов, 2020; VIII Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021», Екатеринбург, 2021; XII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2021.

Личное участие автора. Все результаты, представленные в данной диссертационной работе, получены автором, под научным руководством доц. Мазинова А. С., которым была поставлена задача научного исследования и оказана помощь в интерпретации экспериментальных и теоретических данных. Синтез исходных твёрдотельных органических и металлоорганических соединений осуществлялся на кафедре общей химии Крымского федерального университета. Создание композитных тонкоплёночных образцов из исследуемых материалов, измерение оптических, электрофизических, спектральных, фотоэлектрических, проводящих характеристик, фотолюминесценции и исследования морфологии и структуры плёнок методом атомно-силовой микроскопии, были выполнены автором лично. Данные рентгеноструктурного анализа, описанные в работе, получены совместно с сотрудниками лабораторий института общей И неорганической химии РАН (к.х.н. Г.Г. Александровым и д.х.н. М.А. Кискиным, под общим руководством академика РАН, д.х.н., проф. И.Л. Еременко), института органической химии НАНУ (к.х.н. Э.Б. Русановым), Палацкого университета (д-р. И. Немец) и Гукаинского университета (проф. М. Хасегава).

Публикации. Основные результаты исследований, достаточно полно изложены в 10 научных работах, опубликованных в периодических изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов диссертации, и/или индексируемых в международных базах цитирования WoS и SCOPUS, а также в 10 работах, опубликованных в материалах международных конференций.

Взаимосвязь диссертации с грантами. Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90038.

8

Структура и объем диссертации. Защищаемая диссертационная работа представлена на 140 страницах рукописи, содержащей 4 главы с соответствующими выводами, введением и заключением. Работа содержит 77 рисунков и 8 таблиц. Список литературы включает 172 наименования.

## ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Под органической электроникой обычно понимают область электроники, которая занимается созданием электронных компонентов на основе проводящих полимеров и органических молекул. В отличие от обычных неорганических проводников и полупроводников, использующих преимущественно кремний, органические полупроводниковые материалы имеют в своей основе углерод. Стоит отметить, что в сравнении с традиционной электроникой, органическая имеет ряд преимуществ, которые позволяют определить конкретные области применения в микро- и оптоэлектронике.

В данной главе рассматриваются особенности атомарной структуры углеродных, органических и металлоорганических материалов. Исследуемые органические и металлоорганические материалы впервые получены на кафедре общей химии Крымского федерального университета. Кроме этого, в данной главе, рассматриваются процессы переноса заряда в комплексах на основе фуллерена, а также особенности построения p-n переходов на основе органо-углеродных гетероструктур. Вся приведённая информация в данной главе основана на имеющихся публикациях и приводятся лишь наиболее важные ссылки.

#### 1.1 Общие сведения о структуре фуллерена и его производных

Углерод является уникальным элементом, обладающий способностью образовывать полимерные цепочки, которые составляют огромный класс органических соединений. Благодаря открытию в 1985 году новой аллотропной формы углерода [11], представляющий собой стабильный кластер в виде усеченного икосаэдра, состоящего из 12 гексагональных и 20 пентагональных граней 60 атомов углерода (рисунок 1.1, а), в последствии названный фуллереном [12], резко повысился интерес к свойствам фуллеренов и возросло количество

исследований в этом направлении. Это связанно с выдающимися электрическими, оптическими и физико-химическими свойствами фуллерена.



Рисунок 1.1 – Структура молекул: (а) фуллерена С<sub>60</sub>; (б) метилового эфира [6,6] - фенил-С<sub>61</sub>-масляной кислоты; (в) водного раствора фуллерена

Согласно расчётам одноэлектронной модели, было установлено, что С<sub>60</sub> представляет собой полупроводник с шириной запрещённой зоны 1.5 эВ. Рассчитанная величина зазора Highest energy Occupied Molecular Orbital (HOMO) - Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) для одной молекулы фуллерена по тем же расчетам составляет 1.9 эВ [13]. Дальнейшие исследования экспериментально подтвердили полученную расчётную величину, согласно измеренному краю оптического поглощения [14]. Однако, автор данной статьи выразил предположение, что маленькое значение запрещенной зоны, скорее всего связано с наличием хвостов Урбаха или наличием примесей и дефектов, по аналогии с аморфными неорганическими полупроводниками. В дальнейших исследованиях данные предположения были подтверждены при анализе спектров фотоэмиссии и обратной фотоэмиссии пленок, анализ которых показал, что ширина запрещенной зоны составляет примерно 2.3 эВ [15]. Итоговая картина зонной структуры фуллерита приведена на рисунке 1.2 [16].



Рисунок 1.2 – Электронная структура плёнок С<sub>60</sub>: 1- край зоны подвижности зоны проводимости; 2- зона проводимости; 3- акцепторное состояние; 4- уровень Ферми; 5- донорное состояние; 6- верхний край валентной зоны; 7- край зоны подвижности валентной зоны [16]

Дальнейшее развитие области оптоэлектронных молекулярных соединений привело к расширению функциональных характеристик новых фотоэлектрических материалов. Фуллерен успешно зарекомендовал себя в качестве сильного акцептора, за счёт ярко выраженных нелинейно оптических свойств, в том числе, в составе тонкоплёночных структур [17]. Например, OFET (organic field-effect transistor), использующие в качестве основы углеродные материалы (фуллерены), эффективно применяются, благодаря высокой подвижности электронов (11 см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>) [18]. Использование фуллерена в качестве переносного слоя для электронов позволяет улучшить электрические характеристики органических светодиодов OLED (light-emitting diode) [19]

Помимо уже упоминавшегося фуллерена С<sub>60</sub>, существует множество производных фуллерена, таких как: метиловый эфир [6,6]-фенил С<sub>61</sub>-бутиловой кислоты (PCBM) (рисунок 1.1, б); водный раствор фуллерена (FWS – Fullerene water system) (рисунок 1.1, в), которые получили широкое применение при создании барьерных структурных гетеропереходов, в том числе в органической электронике [20-22]. В настоящее время РСВМ широко используется в

органических фотоэлектрических системах [23]. Эффективность преобразования энергии для солнечных батарей с использованием РСВМ и полимерных материалов достигла 7-8% [24-27].

Отдельный интерес вызывают пористые композитные материалы, особенно те их виды, в состав которых входят углеродные макромолекулы: фуллерены; нанотрубки; слоистые структуры [28]. Разработка светопоглощающих систем на основе фуллеренсодержащих материалов (FCM) представляется крайне выгодной ввиду набора уникальных свойств, таких как: высокая устойчивость к атмосферным воздействиям; развитая поверхность и, соответственно, высокая адгезионная способность; термическая стабильность. Сам FCM представляет собой смесь пористых углеродных материалов (ПУМ), включающих в себя, в том числе и фуллерен  $C_{60}$  [29]. С целью выявления наиболее эффективного акцепторного материала для создания барьерных полупроводниковых гетероструктур, помимо классического фуллерена  $C_{60}$ , в данной работе были исследованы физические свойства других производных фуллерена (РСВМ, FWS, FCM).

Исходные углеродные материалы (фуллерен C<sub>60</sub> и PCBM) были предоставлены компанией «МСТ-Нано». Образцы водорастворимого фуллерена были предоставлены компанией «С<sub>60</sub>Био». Фуллеренсодержащий материал был получен на кафедре общей химии Крымского федерального университета. Методика получения FCM описана в главе 2.1.1.

### 1.2 Физические свойства полупроводниковых органических полимеров и металлоорганических соединений

Открытие во второй половине 20 века полупроводниковых свойств органических материалов наглядно показало перспективу создания полупроводниковых полимеров (ПП) с электронными и оптическими свойствами полупроводников [30]. В результате окисления в парах йода, брома или хлора, проводимость органического полиацетилена возрастала на 5–7 порядков. [31]. В

процессе окисления происходит окислительно-восстановительная реакция по всей полимерной цепи с образованием полимерного катиона или аниона и контериона.

С точки зрения терминологии в твердотельной физике, использование восстанавливающего «акцептора» дает р-тип проводимости, а окисляющего «донора» – n-тип [32].

Факт наличия полупроводниковых свойств (проводимость, оптическое поглощение и т.д.) был объяснен наличием в цепи полупроводниковых полимеров сопряжённой электронной системы. Данная система формируется за счёт пространственного перекрывания р-орбиталей атомов, составляющих цепь (рисунок 1.3). Иными словами, электропроводность полимеров можно объяснить наличием sp2 гибридизации (вместо sp3) с делокализованными  $\pi$  электронами, которые и обеспечивают проводимость как собственную, так и возможность «легирования» таких полимеров [33].



Рисунок 1.3 – Схема образования π-сопряжённой системы [33]

Особенностью такой сопряженной системы является бензольное кольцо, в котором электрон не принадлежит к какому-либо атому, а делокализован по образовавшейся системе. Аналогично, в ПП электрон делокализован на протяжении участка цепи, который называется сопряженным сегментом. Обычно, длина делокализации (длина сопряженного сегмента) соответствует 5-7 мономерным звеньям [34, 35].

Процесс делокализации  $\pi$  - электронов приводит к расщеплению верхних и нижних энергетических уровней и образованию полос, ширина которых увеличивается с увеличением количества звеньев в сопряженном сегменте. В качестве наглядного примера, на рисунке 1.4 изображено изменение структуры энергетических уровней при увеличении длины сопряженного сегмента для полиацетилена. Незаполненную электронами молекулярную орбиталь принято называть LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), а заполненную орбиталь с высшей энергией называют НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital). Разность энергий между НОМО и LUMO называют шириной запрещенной зоны. Увеличение длины сопряженного сегмента приводит к увеличению HOMO и уменьшению LUMO, следовательно, чем больше длина делокализации электрона, тем меньше ширина запрещенной зоны. Для полупроводников, как правило, ширина запрещенной зоны варьируется в диапазоне 1.3-2.5 эВ. Система  $\pi$ -электронов отвечает за такие процессы в сопряжённых полимерах как: поглощение и испускание света; генерацию; транспорт носителей заряда и пр.



Рисунок 1.4 – Схема структурного изменения энергетических уровней при увеличении длины сопряжения на примере полиацетилена

#### 1.2.1 Органические комплексы гидразонов и изатинов

На волне возросшей популярности к полупроводниковым органическим полимерам, все большее внимание разработчиков уделяется разработке новых органических материалов, которые, благодаря своему разнообразию свойств и

форм, позволяют значительно расширить исходную элементную базу современных электронных приборов. Наиболее внушительные результаты достигнуты в оптоэлектронике, наряду с традиционными полупроводниковыми где, проводящими свойствами, органические материалы обладают достаточно высокой флуоресценцией, а квантовая эффективность некоторых видов приближается к 100% в видимом спектре [36]. Органические материалы могут использоваться для создания светоизлучающих диодов (OLED), органических полевых транзисторов (OFET), гибких дисплеев и т.д. Последние разработки органических светодиодов (OLED) демонстрируют отличные результаты в области синего, белого полупроводникового освещения и полноцветного дисплея следующего поколения [1]. Так, например, почти все высокоэффективные синие OLED, использующие флуоресцентные органические материалы, представляют собой многослойные устройства, которые состоят из пакета органических слоев для улучшения инжекции, транспорта и рекомбинации носителей зарядов в излучающем слое [2]. Благодаря достижению подвижности носителей заряда органических полевых транзисторов (OFET) более  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup> · V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> [37], эффективность преобразования мощности (PCE) в объемных гетеропереходах (Bulk Heterojunction, BHJ) солнечных элементов достигла 17.3% [38].

Органические соединения на основе изатина и его производных в последнее десятилетие зарекомендовали себя, как доступные фотохромные материалы, эффективно поглощающие и, в ряде случаев, испускающие электромагнитное излучение в видимом диапазоне [3, 4, 39]. Применение производных изатина в фотоэнергетике позволило получить КПД свыше 9% [40]. В свою очередь, использование различных модификаций органического гидразона в качестве эффективного донора, наряду с простотой синтеза и быстрой способностью переносить заряд, позволило улучшить характеристики фотопреобразующих элементов с объемным гетеропереходом (BHJ) [10, 41]. Органические тонкие пленки, В основном, получают методами обработки растворов жидких растворителей: капельного литья, спинового покрытия, лезвия дозирования (doctor blade) и распыления [42].

#### 1.2.2 Металлоорганические цинковые комплексы

Помимо классических органических материалов, особый интерес вызывают металлоорганические комплексы, молекула которых в центре содержит атом металла, например, металлоорганические материалы на основе комплексов цинка. Данные комплексы состоят из неорганических и органических фрагментов или модулей, которые обладают не только уникальными структурными особенностями, но и проявляют интересные свойства в качестве новых функциональных материалов. Они могут быть использованы в областях люминесценции, сенсоров, адсорбции, катализа, и т. д. [43, 44]. Среди перспективных разработок оптических материалов, комплексы цинка занимают особое место во многом из-за простоты синтеза и низкой стоимости конечного продукта. За последние десятилетия был получен целый ряд новых типов металлоорганических материалов, содержащих органические лиганды [45-50], которые показали высокую эффективность, в том числе, при создании OLED устройств. Цинковые комплексы с азометинами 4бензоилпиразолона зарекомендовали себя, как компоненты при разработке новых люминесцентных материалов [43, 50-55]. Синтез исходных органических и металлоорганических материалов впервые выполнен кафедрой общей химии Крымского федерального университета. Методика получения данных материалов детально описана в главах 2.1.2 и 2.1.3.

Основание Шиффа производных 4-ацилпиразолона представляет собой структурный и функциональный аналог систем типа Салена, которые являются полезными лигандами для создания новых флуоресцентных металлоорганических соединений [52, 53, 56]. Металлоорганические комплексы цинка на основании Шиффа: Н,н-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4-формилимино-2-пиразолин-РМFР ( $C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$ ) (рисунок 1.56); Бис-триметил-4-(4-5-олат)цинк метилфенил)имино)(фенилметил)-1-фенил-1Н-пиразол-5-олат цинка — PBAL  $(C_{96}H_{80}N_{12}O_8Zn_2)$ (рисунок 1.6б), которые были синтезированы на основе Н.н-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4органических лигандов: формилимино-2-пиразолин-5-олат) (рисунок 1.5a); триметил-4-(4метилфенил)имино)(фенилметил)-1-фенил-1Н-пиразол-5-он (рисунок 1.6а) соответственно, зарекомендовали себя как перспективные излучающие материалы с хорошими тепловыми свойствами [6, 43]



Рисунок 1.5 – (а) Молекулярная схема исходного лиганда; (б) Химическая структура Н,н-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4-формилимино—2-пиразолин-5-олат)цинк (РМFР)



Рисунок 1.6 – (а) Молекулярная схема исходных лигандов; (б) Химическая структура Бис(5-метил-2-фенил-4-[фенил(фенилимино)метилиден]-2,4-дигидро-

3H-пиразол-3-онат)цинк – комплекс) PBAL с учётом различных вариаций

Отдельно стоит отметить устройства, обладающие отрицательным дифференциальным сопротивлением (negative differential resistance, NDR) которые в последнее время привлекли широкое внимание исследователей и разработчиков [57]. Полупроводниковые структуры со свойствами NDR имеют огромный потенциал применения в генераторах, логических устройствах и элементах памяти [58, 59]. Обычно, для разработки таких устройств используют синтетические металлы [60], гибридные неорганические перовскиты [61] или гетероструктуры на основе оксидов металлов [62]. Однако, воздействие различных видов излучения, температуры и других внешних факторов по-прежнему существенно влияют на стабильность эффекта NDR [63]. Отрицательное дифференциальное сопротивление в органических материалах и их производных, по сравнению с обычными неорганическими материалами, набирают все большую популярность, благодаря гибкости молекулярной модификации и простоте получения [64, 65].

В связи с этим, в настоящей работе поставлена задача построения диодной структуры по типу приборов Шоттки при помощи цинковых комплексов. Дополнительно, на их основе рассмотрена возможность построения активных устройств, обладающих отрицательным дифференциальным сопротивлением.

## 1.3 Особенности процесса токопереноса заряда в комплексах на основе фуллерена

При возбуждении смеси проводящего полимера (ПП) и фуллерена электромагнитным излучением, образуется связанное состояние электрона на уровне LUMO и дырки на HOMO. В последствии чего происходит разделение фотоиндуцированной электронно-дырочной пары [66]. Такое состояние назвали молекулярным экситоном, в отличие от классических экситонов в неорганических полупроводниках (экситон Ванье-Мотта), экситон в проводящих полимерах отличается большой энергией связи и относительно малым размером, что делает его похожим на экситон Френкеля в молекулярных кристаллах [67]. Согласно исследованиям, приведённым в работе [68], величина энергии связи у ПП может варьироваться в диапазоне от 0.06 до 1 эВ. Для сравнения, у (Poly[2-methoxy-5-(2ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene], MEH-PPV) эта энергия составляет около 0.3 эВ, что значительно больше температурных флуктуаций при комнатной температуре [68]. Следовательно, можно сделать вывод о стабильности экситонов в ПП и их диссоциация на свободные заряды под действием температурных флуктуаций маловероятна.

Образовавшийся свободно при поглощении кванта света, экситон диффундирует и попадает на границу раздела (донорно-акцепторной связи), после чего он превращается в экситон переноса заряда [69, 70]. Образованный экситон может быть двух типов – локализованным и делокализованным. В том случае, когда экситон локализованный, при переносе заряда через некоторое время, он рекомбинирует без образования свободных носителей заряда, в то время как делокализованный экситон распадается на две составляющие – электрон и дырку. Таким образом, вклад в фотоэдс несут только делокализованные горячие экситоны переноса заряда [69, 71]. Также стоит отметить, что образованные экситоны могут преодолевать расстояния, превосходящие его длину делокализации. Исследуя природу экситонов, авторы статьи [71] наглядно изобразили зонную диаграмму перехода от фотовозбуждения до образования свободной электронно-дырочной пары, где – экситон Френкеля слева, локализованный экситон переноса заряда по центру и делокализованный экситон переноса заряда справа (рисунок 1.7).

эффективной работы солнечного элемента необходимо, чтобы Для сформированный при поглощении излучения электромагнитного экситон превратился в пару свободных зарядов. Для этого создают донорно-акцепторную связь, иными словами, к полупроводниковому полимеру добавляют акцептор – вещество с большим сродством к электрону. В качестве акцептора можно взять фуллерен, который зарекомендовал себя как эффективный акцептор электронов [72]. В роли доноров при контакте с фуллереном могут выступать не только органические вещества, но И большое количество неорганических полупроводников, например, вещества А<sup>2</sup>В<sup>6</sup> [73, 74]. При достижении экситоном в процессе его миграции границы раздела, между донором и акцептором происходит перенос заряда вследствие различия энергий LUMO донора и акцептора. Таким образом, происходит разделение (диссоциация) экситона на электрон и дырку. После этого, электрон по фазе акцептора, а дырка по фазе донора могут покинуть область интерфейса, дойти до соответствующих электродов и дать вклад в фототок.

При этом, практически неважно, какая из молекул данной донорно-акцепторной пары поглощает квант света – в результате этого все равно произойдет эффективное разделение заряда [75].



Рисунок 1.7 – Модель фотогенерации свободных носителей заряда [75]

Благодаря хорошему переносу заряда, эмиссии и фотостабильности соединений, дальнейшие исследования органических продемонстрировали возможность разработок эффективных фотогальванических устройств. Так, после первого (кристаллические) и второго (тонкопленочные) поколений солнечных фотоэлементов, внимание исследователей было обращено на третье — DSSC (dyesensitized solar cell) [76]. DSSC привлекли значительное внимание разработчиков альтернатива как заманчивая традиционным полупроводниковым устройствам, фотоэлектрическим которые могут быть изготовлены ИЗ экологически чистых, недорогих материалов [77].

## 1.4 Планарные и объёмные переходы на основе органо-углеродных гетероструктур

Благодаря своей узкой ширине запрещённой зоны и акцепторным свойствам, фуллерен рассматривается как перспективный материал для создания оптоэлектронных приборов. Существующие исследования показали возможность создания солнечных элементов, которые обладали отличной от нуля фото-ЭДС на основе поликристаллической плёнки фуллерена, напыленной на стеклянную подложку методом вакуумного нанесения, покрытую тонким слоем алюминия, который играл роль первого электрода. Второй контакт был изготовлен путём нанесения на фуллерен слоя золота или алюминия. В случае изолированного нанесения всей структуры в едином вакуумном цикле без выноса на воздух, структура не обладала выпрямительными свойствами и фото-ЭДС. Однако, при контакте с воздухом, после нанесения первого слоя алюминия с последующим нанесением фуллерена, структура приобретала выпрямляющие свойства и фото чувствительность, что говорит об образовании слоя оксида на границе между алюминием и фуллереном [78].

Дальнейший шаг был сделан в сторону получения фотоэлектрического элемента с барьером Шоттки на основе фуллерена и серебра [79]. Создание гетероперехода на основе C<sub>60</sub> - p-Si позволило получить гетероструктуру с коэффициентом выпрямления – 4 порядка при 2 В [80]. Дальнейшие исследования показали возможность получения выпрямляющей структуры между кремнием (Si) и фуллереном для p-типа и n-типа проводимости [81]. На основании полученных экспериментальных данных вольт-фарадных характеристик гетеропереходов Si/C<sub>60</sub>, наглядно показано, что вся площадь тонкой плёнки фуллерена и приграничная область кремниевой пластины ведут себя как область обеднения, что подтверждается возникновением фото-ЭДС при освещении такого устройства [82].

Всё разнообразие солнечных элементов на основе фуллерена можно условно разделить на две основные группы – с планарным (фотоактивные компоненты нанесены отдельными слоями) гетеропереходом и объемным (донорные и акцепторные компоненты смешаны в фотоактивном слое) гетеропереходом. Планарный гетеропереход состоит из двух соприкасающихся слоёв донорного и акцепторного материалов [83] (рисунок 1.8, а). КПД структуры с планарным гетеропереходом может достигать более 8% [84].

22

Однако, в случае использования стандартной планарной архитектуры (рисунок 1.9, а) неизбежны потери эффективности, поскольку при малой толщине рабочего слоя поглощается малая доля падающего света, а при большой толщине часть экситонов не может достичь интерфейса и разделиться. Объемный гетеропереход (рисунок 1.8, б) представляет собой неупорядоченную смесь донорного и акцепторного материалов, что приводит к значительному увеличению площади гетерограницы веществ [85].

Благодаря малым размерам фаз компонентов смеси, процессы рекомбинации экситонов значительно уменьшаются, так как вблизи каждого возникающего экситона есть донорно-акцепторный переход, где имеет место диссоциация экситона. Следовательно, генерация зарядов имеет место всюду в активном слое [86], (рисунок 1.9, б). Именно объемный гетеропереход получил наибольшее распространение в полимерной фотовольтаике [87].



Рисунок 1.18 – (а) Структурная схема двухслойного фотоэлемента с планарным гетеропереходом; (б) Структурная схема фотоэлемента с объёмным гетеропереходом

В настоящее время концепция объёмного гетероперехода является наиболее исследуемой в области фотоэлементов на основе сопряженных полимеров и низкомолекулярных органических полупроводников [88]. Наибольшие значения напряженности в объёмных гетероструктурах были достигнуты при использовании РСВМ [89]. Прорыв в области создания солнечных элементов произошел при построении гетероструктуры на основе донора поли-[2-метокси,5-(3',7'-диметил-октилокси)]-р-фенил-винилен (MDMO-PPV) и акцептора РСВМ, который имел

к.п.д. при освещении солнечным светом 2.5%. При этом, в качестве контактов использовался слой (оксид индий олова, ITO), покрытый слоем поли(3,4этилендиокситиофен) (PEDOT), а в качестве второго контакта – слой LiF/Al. PEDOT использовался в качестве материала, улучшающего инжекцию дырок [90].



Последние разработки в области фотовольтаики позволили получить органические солнечные батареи с эффективностью >11% [91, 92]. Однако, ввиду роста затрат на производство фотоэлектрических устройств, экономически рентабельным считается производство органических солнечных элементов с к.п.д. свыше 10% и сроком службы более 10 тысяч часов [93].

#### 1.5 Выводы по главе 1

Подводя итог обзора литературы, следует отметить, что к настоящему моменту получено большое количество производных фуллеренов и органических материалов, изучены их оптические, спектроскопические, электродинамические и электрохимические свойства. Однако, существующие методы получения углеродных и органических материалов не всегда доступны и экономически целесообразны, поэтому представляется необходимым поиск новых методов получения материалов с оригинальными полупроводниковыми свойствами.

Поэтому, исследования физических свойств как уже известных (углеродные модификации: фуллерен C<sub>60</sub>; PCBM; FWS; FCM), так и новых, ранее не изученных (органические – производные гидразона и изатина, металлоорганические – цинковые комплексы) материалов, является важным для получения новых композитных структур с заранее заданными свойствами. Данные исследования являются актуальными и востребованными, как с точки зрения создания новых полупроводниковых материалов, так и с точки зрения получения новых знаний в области физики органических полупроводников.

## ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Глава посвяшена описанию экспериментальных методик, которые использовались в данной работе. Представлены методы получения углеродных, металлоорганических полупроводниковых органических И материалов, используемых исследованиях. Приведены В данных результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа исходных порошковых материалов в твёрдой фазе. Предложены методики получения тонких плёнок и измерения электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств образцов. полученных Приведён анализ инфракрасной спектроскопии И микроскопии поверхности полученных образцов.

#### 2.1 Синтез и получение исследуемых материалов

В данной подглаве описана методика получения исходных углеродных материалов фуллерена С<sub>60</sub> и РСВМ, образцы которых предоставлены компанией «МСТ-Нано». Приведено описание методов синтеза фуллеренсодержащего водного раствора (FWS), предоставленного компанией «С<sub>60</sub>Био», а также фуллеренсодержащего материала (FCM), производных гидразона, изатина и цинковых комплексов, которые были получены на кафедре общей химии Крымского федерального университета.

# 2.1.1 Получение углеродных материалов методом дугового контактного разряда и каталитического крекинга

На сегодняшний день, количество методов получения фуллеренов и их производных достаточно большое количество. Образцы фуллерена C<sub>60</sub> (рисунок 1.1, а) были получены методом дугового контактного разряда. Суть данного метода

заключается во взаимодействии двух графитовых электродов (рисунок 2.1). Один графитовый электрод представляет собой плоскую поверхность, другой – острый стержень, радиус которого 3 мм. Графитовые электроды прижимаются друг к другу пружиной. Материал осаждается на охлаждаемый водой медный стержень, диаметр которого 0.08 м, длиной 0.15 м. Выше перечисленные элементы находятся в камере, заполненной гелием, под давлением 13.3 кПа.

Формирование материала осуществлялось путем пропускания переменного тока через графитовые электроды. Частота тока составляла 60 Гц, сила тока находилась в пределах от 100 до 200 А, при напряжении от 10 до 20 В. Скорость получения графита составляла 10 г в час. Далее, полученный графит на поверхности медного цилиндра помещался в ёмкость с толуолом. Полученная взвесь подвергалась термической обработке в течении 3-х часов, до полного выпаривания толуола. Скорость образования фуллеренов составляла 50 мг в час [94].



Рисунок 2.1 – Схема установки по получению фуллерена [95]: 1 – графитовые электроды; 2 – охлаждаемая водой медная шина; 3 – охлаждаемая водой поверхность, на которой осаждался угольный конденсат; 4 – пружины

Синтез РСВМ осуществлялся согласно доработанному методу по аналогичной методике [96]. В основе данного метода лежит процесс 1,3диполярного присоединения метилового эфира δ-фенилмасляной кислоты к фуллереновому ядру. КПД (Energy conversion efficiency) полученного продукта достигает до 5.3% для [60] РСВМ (рисунок 1.1, б) и до 6.7% для [70] РСВМ.

Исследуемый фуллеренсодержащий водный раствор (молекулярноколлоидный фуллерен, англ. Fullerene water system) имел чистоту 99.9 % (рисунок 1.1, в). Первичную суспензию FWS синтезировали из кристаллического фуллерена  $C_{60}$  (навеска 20 мг), который растворяли в N-метилпирролидоне (объем 25 мл) с помощью магнитной мешалки. Полученный коричнево-фиолетовый раствор смешивали с дистиллированной водой (от 12.5 до 100 мл). Затем, полученный раствор перемешивали в течение 1 часа и подвергали исчерпывающему диализу против деионизованной воды. Диализат пропускали через фильтр (размер пор – 0.45 мкм) и в результате получали прозрачный коричневато-желтый раствор, который хранили при температуре 10 °C, защищенным от света [97].

Исходный фуллеренсодержащий материал синтезировался методом [98]. низкотемпературного крекинга Резинотехнические изделия С комбинированным катализатором помещались в реактор, который находился в нагревательной печи. Температура нагрева составила порядка 600°С - 650°С. Продуктами реакции являлись порошковые углеродные материалы и печное топливо (рисунок 2.2). Полученный FCM характеризуется наличием C<sub>60</sub> и высших фуллеренов в количестве более 2.5%



Рисунок 2.2 – Структурная схема установки для получения FCM методом низкотемпературного крекинга

#### 2.1.2 Синтез органических производных гидразона и изатина

Синтез органических главе 1.2.1. полимеров, представленных В осуществлялся по следующей методике. З-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5он (Hydrazone) (рисунок 2.3, а) в количестве – 2-ммоль растворяли в 96%-м этаноле (25 мл) путем перемешивания и подогрева. К полученному раствору добавляли соответствующий гидразид 4-хлорбензойной кислоты (2 ммоль) при дальнейшем перемешивании и нагревании в течение 1 – 2 ч до образования осадка. Образовавшийся осадок оставляли на 12 ч под маточным раствором, затем осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. В результате описанной процедуры был получен целевой продукт (вес – 680 мг) с выходом 96 % [21, 99]. ІМРН 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина (рисунок 2.3, б) в количестве 2.03 г (0.01 моль) растворяли в 50 мл метанола. Затем к раствору добавляли 1.35 г (0.011 моль) 4-метилфенилгидразина. Смесь кипятили при перемешивании в течение часа. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодным метанолом, перекристаллизовывали из этанола. Было получено 2.4 г целевого продукта с выходом 73% [10]. Синтез четырех подтипов изатинов: ІβА Изатин-β-анил C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (рисунок 2.3, в), в дальнейшем это соединение было модифицировано посредством добавления группы NH - фенилгидразон изатина (рисунок 2.3, г) C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (PHI), замещение атома водорода в ароматическом кольце РНІ атомами брома и фтора позволило получить молекулярные органические соединения – фенилгидразон 5-бромизатина (рисунок 2.3, д) С<sub>14</sub>H<sub>10</sub>BrN<sub>3</sub>O (PHBI) и фенилгидразон 5-фторизатина (рисунок 2.3, е) С<sub>14</sub>H<sub>10</sub>FN<sub>3</sub>O (PHFI), получали посредством кипячения соответствующих изатинов с солянокислым фенилгидразином в 96 % этаноле. Целевые продукты выделяли фильтрованием и очищали перекристаллизацией из этанола [5].



Рисунок 2.3 – Структурные формулы: (а) Hydrazone; (б) IMPH; (в) IβA; (г) PHI; (д) PHBI; (е) PHFI

#### 2.1.3 Синтез металлоорганических цинковых комплексов

Синтез Н,н-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4соединения пинка формилимино—2-пиразолин-5-олат)цинк — PMFP (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Zn) осуществлялся по следующей методике. 1,2-Этилендиамин (120 мг, 2 ммоль) добавляли по каплям 10 мин к 30 мл этаноловому раствору 4-метил-1-фенил-4течение В формилпиразол-5-она (808 мг, 4 ммоль). Полученную смесь перемешивали и нагревали с обратным холодильником в течение 1 часа. После этого, добавляли дегидрат ацетата цинка (438 мг, 2 ммоль) и реакционную смесь непрерывно нагревали с обратным холодильником в течение 2 часов. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Белый осадок отфильтровывали и промывали EtOH (2 × 5 мл) [43]. Химическая структура полученного соединения изображена на рисунке 1.5, б.

Синтез цинковых комплексов (Бис(5-метил-2-фенил-4-[фенил(фенилимино)метилиден]-2,4-дигидро-3Н-пиразол-3-онат)цинк – комплекс)

30

РВАL, с учётом различных вариаций (таблица 2.1), осуществляли по следующей методике. Суспензию 2 ммоль соответствующих лигандов и 219 мг (1 ммоль) Zn  $(AcO)_2 \cdot 2H_2O$  в 50 мл безводного метанола кипятили при перемешивании в течение 4 ч. Образовавшийся осадок отделили фильтрованием, промыли холодным метанолом и сушили под вакуумом. На выходе были получены вещества светложелтого цвета. Полученные комплексы имели температуру плавления около 225–267 °C и оставались стабильными до температуры 270–315 °C. Дальнейшее повышение температуры приводило к разложению органической части молекул в интервале температуру 350–570 C. Общая схема Zn комплексов представлена на рисунке 1.6.

В результате синтеза были получены 7 вариаций цинковых комплексов PBAL. В качестве лигандов использовались азометиновые производные 4-бензоил-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3-Н-пиразол-3-она, где для соединения Zn(L1)<sub>2</sub> свободным радикалом выступал – H, для Zn(L2)<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>, Zn(L3)<sub>2</sub> – F, Zn(L4)<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>O, Zn(L5)<sub>2</sub> – (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, Zn(L6)<sub>2</sub>·EtOH – NH<sub>2</sub>, Zn(L7)<sub>2</sub> – NO<sub>2</sub>. Молекулярные формулы полученных соединений приведены в таблице 2.1.

| $Zn(L1)_2 - No1$  | Бис(5-метил-2-фенил-4                | $C_{46}H_{38}N_6O_2Zn$    |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------------|
|                   | [фенил(фенилимино)метилиден]-2,4-    |                           |
|                   | дигидро-3Н-пиразол-3-онат)цинк       |                           |
| $Zn(L2)_2 - No2$  | Бис(5-метил-4-{[(4-                  | $C_{48}H_{42}N_6O_2Zn$    |
|                   | метилфенил)амино]метилиден}-2-фенил- |                           |
|                   | 2,4-дигидро-3-Н-пиразол-3-онат)цинк  |                           |
| $Zn(L3)_2 - N_23$ | Бис(4-{[(4-фторфенил)амно](фенил)    | $C_{46}H_{36}F_2N_6O_2Zn$ |
|                   | метилиден}-5-метил-2-фенил-2,4-      |                           |
|                   | дигидро-3Н-пиразол-3-онат)цинк       |                           |
|                   |                                      |                           |

Таблица 2.1 – Молекулярные формулы 7-ми вариаций PBAL

| $Zn(L4)_2 - No4$               | Бис(4{[(4-метокифенил)амино]           | $C_{48}H_{42}N_6O_4Zn$   |
|--------------------------------|--|--|
|                                | (фенил)метилиден}-5-метил-2-фенил-2,4- |  |
|                                | динигро-3Н-пиразол-3-онат)цинк         |  |
| $Zn(L5)_2 - No5$               | Бис(4{[(4-тертбутил)амино]             | $C_{54}H_{54}N_6O_2Zn$   |
|                                | (фенил)метилиден}-5-метил-2-фенил-2,4- |  |
|                                | динигро-3Н-пиразол-3-онат)цинк         |  |
| $Zn(L6)_2 \cdot EtOH - N_{2}6$ | Бис(4{[(4-аминофенил)амино]            | C <sub>48</sub> H <sub>46</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> Zn |
|                                | (фенил)метилиден}-5-метил-2-фенил-2,4- |  |
|                                | динигро-3Н-пиразол-3-онат)цинк         |  |
| $Zn(L7)_2 - No7$               | Бис(5-метил-4-{[(4-нитрофенил)амино    | C46H36N8O6Zn   |
|                                | ](фенил)метилиден}-2-фенил-2,4-        |  |
|                                | дигидро-3Н-пиразол-3-онат)цинк         |  |

# 2.2 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ полученных материалов

Перед началом формирования тонких плёнок, исходные материалы в твёрдой фазе исследовались методом рентгенофазового анализа РФА, для определения фуллеренсодержащего материала (FCM), а также подтверждения состава молекулярной структуры органических соединений и фуллерена С<sub>60</sub> [29]. Запись дифрактограмм проводилась на дифрактометрах общего назначения ДРОН-3 (схема фокусировки по Брэггу-Брентано с использованием графитового монохроматора) в угловой области 20 от 5° до 110° для FCM и от 5° до 70° для остальных образцов при использовании рентгеновской трубки с медным анодом λ(Ка) = 0.154184 нм. Скорость вращения детектора составила – 0.5°/мин при постоянном времени – 1·10<sup>3</sup> импульсов в секунду. Первичный и вторичный пучок были ограничены щелями: горизонтальной – 0.25 мм; вертикальной – 6 мм и щелями Соллера – 0.5 мм. Скорость вращения образца – 120 оборотов в минуту (ось – в плоскости съемки). Результаты исследований рентгенофазового анализа углеродных и органических материалов описаны в разделе 2.2.1.

Первичный анализ синтезированных металлоорганических комплексов цинка на основании Шиффа осуществлялся при помощи рентгеноструктурного анализа (РСтА) совместно с сотрудниками лабораторий института общей и неорганической химии РАН. РСтА монокристаллических металлоорганических соединений проводился при помощи автоматических четырехкружных дифрактометрах: Oxford diffraction Xcalibur 2, Bruker Smart Apex II и Rigaku Vari Мах (МоК- излучение, графитового монохроматора,  $\lambda = 0.71073$  Å), оборудованных ССД камерой. В общие массивы рефлексов вводили поправки на ослабление и поглощение рентгеновского излучения. Расшифровка полученных результатов проводилась прямыми методами с помощью програм RIGAKU [100] или SHELXL-97 [101-103] и уточнялась с помощью метода наименьших квадратов с SHELXL-97. Подробности программы использованием исследования рентгеноструктурного анализа металлоорганических соединений приведены в разделе 2.2.2.

#### 2.2.1 Рентгенофазовый анализ углеродных и органических материалов

Рентгенофазовый анализ образцов FCM, полученных методом низкотемпературного крекинга, показал процентное содержание 2.7% (таблица 2.2) фуллеренов  $C_{60}$  в общей доле 93% углеродной составляющей всего исходного материала. СОD ID описаны в [104]. Соответствующие пики на рентгенограмме (рисунок 2.4, а) позволяют отнести исходный карбоновый порошок к фуллеренсодержащему материалу [98, 20].

| Международное<br>название | Массовая<br>доля, % | COD ID  | Международное<br>название | Массовая<br>доля, % | COD ID  |
|---------------------------|---------------------|---------|---------------------------|---------------------|---------|
| Carbon<br>Lonsdaleite     | 28.9                | 1100004 | Buckmisterfullerene       | 2.7                 | 9011073 |
| Carbon                    | 13.2                | 9012588 | Supercubane               | 2.2                 | 9012241 |
| Carbon                    | 12.9                | 2101499 | Carbon                    | 2.0                 | 9012593 |

Таблица 2.2 – Основные компоненты FCM

| Carbon                | 12.2 | 9014004 | Carbon                | 0.7 | 9012592 |
|-----------------------|------|---------|-----------------------|-----|---------|
| Carbon Graphite<br>3R | 9.7  | 1101021 | Carbon Graphite<br>2H | 0.4 | 1011060 |
| Carbon                | 7.7  | 9012594 | Carbon                | 0.4 | 9012590 |

Полученный фуллерен C<sub>60</sub>, с чистотой 99.5% в твердой фазе, подтвердил свой молекулярный состав [9]. Углеродный материал обладает кубической сингонией со сторонами: а =14.17 Å; b =14.17 Å; c =14.17 Å. При этом, пространственная группа Fm 3 выстраивается при углах:  $\alpha = 90^{\circ}$ ;  $\beta = 90^{\circ}$ ;  $\gamma = 90^{\circ}$ . Рентгенограмма фуллерена C<sub>60</sub> изображена на рисунке 2.4, б.



Рисунок 2.4 – (а) Рентгенограмма образца FCM; (б) Рентгенограммы фуллерена С<sub>60</sub> в твердой фазе

Результаты рентгенофазового анализа 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он (Hydrazone) показали, что данный органический материал обладает моноклинной сингонией со сторонами: a = 6.27 Å; b = 13.4 Å; c = 15.52 Å (рисунок 2.5, a). Пространственная группа P1 2 1/c выстраивается при углах:  $\alpha = 90^{\circ}$ ;  $\beta =$ 93.563 °;  $\gamma = 90^{\circ}$ . 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина (IMPH) в твёрдой фазе показал, что данный органический материал обладает тетрагональной сингонией со сторонами: a = 19.27 Å; b = 19.27 Å; c = 14.14 Å (рисунок 2.5, б). Пространственная группа I -4 2 m с углами:  $\alpha = 90^{\circ}$ ;  $\beta = 90^{\circ}$ ;  $\gamma = 90^{\circ}$  [9].



Рисунок 2.5 – Дифрактограммы рентгенофазового анализа: (a) Hydrazone; (б) IMPH; (в) IβA; (г) PHI; (д) PHBI; (е) PHFI

Рентгенофазовый анализ ІβА в порошковом виде показал, что данный органический материал обладает моноклинной сингонией со сторонами: a = 7.7364 Å; b = 9.4752 Å; c = 21.8820 Å. При этом, пространственная группа *C*2/*c* может выстраиваться при углах:  $\alpha$  = 96.374± 0.01°;  $\beta$  = 96.063 ± 0.01°;  $\gamma$  = 90° (рисунок 2.5, в). Добавление группы NH в исходную органическую молекулярную структуру ІβА существенно не меняет систему координат кристаллической решетки. Полученная PHI также может быть отнесена к моноклинной сингонии со сторонами: a = 5.9961 Å; b = 12.7197 Å; c = 21.6193 Å при пространственной группе *P*2<sub>1</sub>/*c* и углами:  $\alpha$  = 97.721 ± 0.01°;  $\beta$  = 91.936 ± 0.01°;  $\gamma$  = 93.664 ± 0.01° (рисунок 2.5, г). Добавление Br и F в модифицированную молекулу PHI вносит изменения в параметры углов и рёбер элементарных ячеек органического вещества. В результате PHBI, обладает орторомбической сингонией со сторонами: a = 7.7871 Å; b = 11.0126 Å; c = 15.5742 Å. Пространственная группа P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 с углами:  $\alpha$  = 90°;  $\beta$  = 90° (рисунок 2.5, г).

д). Последний органический материал PHFI также относится к орторомбической сингонии со сторонами: a = 6.484 Å; b = 8.725 Å; c = 11.672 Å, при пространственной группе P-1 с углами:  $\alpha = 69.98 \pm 0.03^{\circ}$ ;  $\beta = 75.43 \pm 0.03^{\circ}$ ;  $\gamma = 88.33 \pm 0.03^{\circ}$  (рисунок 2.5, е) [5].

#### 2.2.2 Рентгеноструктурный анализ металлоорганических материалов

Светло-желтые кристаллы азометиновых лигандных комлексов цинка на основе пиразолона, пригодные для рентгеноструктурных исследований, были выращены упариванием ацетонитрила. медленным комплекса ИЗ Кристаллографические данные цинкового комплекса Бис-триметил-4-(4метилфенил)имино)(фенилметил)-1-фенил-1Н-пиразол-5-олат цинка (PBAL) приведены ниже. Общий вид молекулярной структуры показан на рисунке 2.6. Рентгеноструктурный анализ монокристалла показывает, что комплекс имеет молекулярное строение и кристаллизуется в триклинной сингонии. В независимой ячейке расположены близкими две молекулы с параметрами связей. Координационная сфера катиона цинка образована атомами азота (длины связей Zn-N находятся в диапазоне 1.988-2.009 Å) и кислорода (длины связей Zn-O находятся в диапазоне 1.944-1.958 Å) двух депротонированных молекул лиганда. Геометрия координационного полиэдра представляет слегка искаженный тетраэдр. Координация приводит к образованию шестичленного хелатного кольца, которое копланарно пиразольному кольцу, что приводит к дополнительному сопряжению. В обеих молекулах валентный угол O-Zn-N (95.79 – 98.96°), образованный атомами кислорода и азота одного лиганда вместе с атомом цинка, намного меньше значения для угла (110.63 – 125.55°) с донорными атомами из разных молекул изза напряжения хелатного цикла. Хелатирующие и пиразольные циклы почти копланарны, но оба фенильных кольца повернуты относительно вышеуказанных циклов [6, 43, 44].


Рисунок 2.6 – Молекулярное строение цинкового комплекса PBAL с длинами связей (Å) и валентными узлами (градусы): Zn1-O2 1.9542(16); Zn1-O1 1.9437(16); Zn1-N2 1.9788(19); Zn1-N1 2.0089(19); Zn2-O6 1.9501(16); Zn2-O5 1.9584(16); Zn2-N7 2.0049(19); Zn2-N8 1.9887(19)

Данные монокристаллической рентгеновской дифракции для PBAL были получены с помощью дифрактометра SuperNova, оснащенного детектором HyPix-3000 и источником микрофокусного излучения CuKa ( $\lambda = 1.54184$  Å) в центре исследований научного парка Санкт-Петербургского рентгеноструктурных государственного университета. Строение комплекса установлено прямыми методами и уточнено в полноматричном анизотропном приближении для всех не водородных Атомы водорода молекулы найдены атомов. воды на дифференциальных картах Фурье и их параметры уточнены с использованием модели riding. Атомы водорода углеродосодержащего лиганда были расположены геометрически и также уточнены с использованием модели riding. Все расчеты выполнены прямыми методами и с использованием пакета программ SHELX -2014. Кристаллографические параметры и статистика уточнения структуры для РВАL следующие:  $C_{96}H_{80}N_{12}O_8Zn_2$ ; Mw = 1660.46; призматические желтые кристаллы 0.20 x 0.10 x 0.10 мм; a = 13.8473 (3); b = 17.0852 (3); c = 19.8698 (3); a = 113.639 (2);  $\beta = 91.427$  (2);  $\gamma = 109.666$  (2); V = 3985 (15) Å3; Z = 2; dcalc = 1.384 r см<sup>-3</sup>;  $\mu = 1.293$  мм<sup>-1</sup>;  $2.4640 \le \theta \le 76.8900$ , 16406 измеренных отражений; 14646

отражений с I > 2 $\sigma$  (I); R1 (I > 2 $\sigma$  (I)) = 0.0509; wR2 (I> 2 $\sigma$  (I)) = 0.1428; R1 = 0.0556; wR2 = 0.1465 [6].

## 2.3. Формирование и микроскопия поверхностей полученных тонких плёнок

В данной подглаве описана методика получения тонких плёнок из исследуемых углеродных, органических и металлоорганических материалов. Приводятся результаты анализа морфологии поверхности полученных образцов.

#### 2.3.1 Формирование тонкоплёночных структур

Формирование тонких плёнок из исходных порошковых материалов осуществлялось методом центрифугирования при помощи центрифуги ПЭ 6900. Стоит отметить, что для некоторых видов растворителей центрифугирование диспергированию материала приводило к на мелкие капли, поэтому центрифугирование исключалось из техпроцесса. В качестве растворителей для FCM использовался бензол (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), массовая доля которого составляла 99.6%, доля воды составляла 0.01%, в том числе тиофена 0.0001% [105], для C<sub>60</sub> и PCBM использовались ароматические – толуол (С6H5CH3 – массовая доля 99.9%, доля нелетучего остатка 0.001%, в том числе серы S не более 0.0003), бензол (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) и (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – массовая 99.9%. неароматические: дихлорметан доля доля невыпариваемого остатка 0.0005%, в том числе воды 0.003%); хлороформ (CHCl<sub>3</sub>) – массовая доля 99%, доля примесей 0.6%, в том числе этанол 0.4%) и тетрахлорметан (CCl<sub>4</sub> – массовая доля 99.85%, доля нелетучего остатка 0.0005%, в том числе альдегидов CH<sub>2</sub>O 0.0001%) [106, 107, 22]. Что касается органических и металлоорганических материалов, то для растворения и дальнейшего осаждения на подложки, в качестве растворителя был использован хлороформ (CHCl<sub>3</sub>). Выбор именно этих типов растворителей обусловлен высокой степенью растворимости как углеродных (таблица 2.3) [108, 109], так и органических материалов. Контроль массы порошковых материалов осуществлялся посредством взвешивания на

высокоточных аналитических весах HR-250 AZ. Отдельно стоит отметить фуллеренсодержащий водный раствор (молекулярно-коллоидный фуллерен, англ. Fullerene system (FWS)), который был предоставлен Российской water биотехнологической компанией «С<sub>60</sub>Био» в жидкой фазе. Получение тонких плёнок FFWS (fullerene from the fullerene water system), осажденных из водных не требовало применения растворов  $C_{60}$ , каких-либо дополнительных растворителей [21, 97].

| Растворитель                 | Растворимость, мг·мл <sup>-1</sup> |  |  |  |
|------------------------------|------------------------------------|--|--|--|
| Неорганические углеводороды: |                                    |  |  |  |
| Дихлорметан                  | 0.26                               |  |  |  |
| Хлороформ                    | 0.17                               |  |  |  |
| Тетрахлорметан               | 0.32                               |  |  |  |
| Ароматические углеводороды:  |                                    |  |  |  |
| Бензол                       | 1.7                                |  |  |  |
| Толуол                       | 2.8                                |  |  |  |
| Полярные растворители:       |                                    |  |  |  |
| Этиловый спирт               | 0.001                              |  |  |  |
| Ацетон                       | 0.001                              |  |  |  |
| Неорганические растворители: |                                    |  |  |  |
| Вода                         | 1.3.10-11                          |  |  |  |

Таблица 2.3 – Растворимость С<sub>60</sub> при атмосферном давлении и температуре 300К

Концентрация исходных веществ в растворе составляла 0.5 мг/мл. Стоит отметить, что углеродные образцы с растворителями, относящиеся к галогенпроизводным алканам (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>), продемонстрировали результаты растворимости сравнению наихудшие ПО с растворителями, относящимися к группе производных бензола (С<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) [110].

После тщательного перемешивания и выдержки (не менее 48 ч при комнатной температуре), полученные суспензии в объёме 1 мл осаждались методом полива из раствора на оптически прозрачные диэлектрические и проводящие подложки. Скорость вращения центрифуги ПЭ 6900 доводилась до 1500...3000 об/мин с шагом в 500 об/мин. Время выдержки каждого слоя

изменялось с учетом температуры кипения использованного растворителя. В качестве диэлектрических подложек обычно использовались покровные стекла, площадь которых составляла 3.24 см<sup>2</sup>, при толщинах от 0.1 до 0.3 мм.

Для измерения проводящих характеристик, в качестве контактной группы, использовался оксид индия-олова (ITO) с удельным сопротивлением 16–18  $\Omega$ /sq, а также, алюминиевые тонкие пленки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл, обладающие высокой однородностью, малой шероховатостью с удельным сопротивлением 20  $\Omega$ /sq [106, 111]. Геометрические параметры ITO и алюминия составляли 10х10 мм.

### 2.3.2. Анализ морфологии поверхности исследуемых образцов

Анализ однородности и шероховатости поверхности полученных плёнок производился посредством оптической спектроскопии. Первоначальное формирование поверхности пленок исследовалось посредством дальнофокусного микроскопа типа МСО-4. Дальнейший анализ поверхности осуществлялся с применением микроинтерферометра МИИ-4М с дополнительным освещением, полупроводниковым лазером и удлиненным оптическим путем на ПЗС матрицы от <sup>1</sup>/<sub>4</sub>FF - <sup>1</sup>/<sub>2</sub>FF и разрешением от 0.5 до 15 Мп. Поскольку исследования проводили как в проходящем, так и в отражённом свете, комбинация этих способов освещения позволила получить объёмное изображение структур изучаемых материалов. В качестве источника оптического излучения служили: светодиоды, позволяющие получить белый и узкополосный свет; лампа накаливания мощностью 150 Вт, а также гелий-неоновый и полупроводниковые лазеры [21].

Анализ микроскопии пленок FCM (рисунок 2.7, а) показал наличие большей степени однородности, по сравнению с плёнками С<sub>60</sub>. Толщина пленок FCM достигала 500 нм [112]. Фуллереновые плёнки наоборот, показали наличие разнообразия форм и микроструктур в них. Так, плёнки, осажденные с использованием толуола, отличались «разветвлённой» структурой (рисунок 2.7, б), диаметры отдельных образований достигали 21.7 мкм при длинах 37.9 мкм,

толщина при этом составляла 300-400 нм. Плёнки фуллерена, синтезированные с помощью бензола, показали наличие прямоугольных микроструктур одинаковой формы и обладали крайней неоднородностью. Средняя длина микроструктур составляла 46 мкм, при ширине от 5.7 до 9.8 мкм и высоте порядка 3 мкм (рисунок 2.7, в). Для углеродной плёнки, осажденной с использованием дихлорметана 2.7. характерна неоднородность рисунок г). поверхности И наличие «звездообразных» структур, сформированных путём самосборки. Длина отдельных сторон «звёздочек» достигала 43 мкм при высотах порядка 2-3 мкм. Следующая группа образцов, полученная с использованием хлороформа, показала наличие «ромбообразных» структур и отсутствие однородности плёнки.



Рисунок 2.7 – Геометрия поверхности пленок на диэлектрических подложках: (a) FCM в бензоле; (б) С<sub>60</sub> в толуоле; (в) С<sub>60</sub> в бензоле; (г) С<sub>60</sub> в дихлорметане; (д) С<sub>60</sub> в хлороформе; (е) С<sub>60</sub> в тетрахлорметане

Диаметры отдельных формирований в среднем составляли 12.5 мкм, а площадь самых крупных микроструктур достигала 96 мкм<sup>2</sup> при высотах порядка 6 мкм (рисунок 2.7, д). С другой стороны, у образцов, осажденных с использованием

четырёххлористого углерода, прослеживалась относительная однородность. Однако, стоит отметить наличие отдельных агломераций с размерами 23.6 мкм. Толщина таких плёнок составляла порядка 6 мкм (рисунок 2.7, е) [106].

В результате анализа, поверхности плёнки FFWS продемонстрировали относительно однородную поверхность с наличием локализованных образований в форме «пчелиных ульев». Размеры отдельных формирований достигали 50-80 мкм, при этом толщина пленки составляла 1,8 мкм (рисунок 2.8, а) [21]. Анализ поверхности плёнок PCBM показал, что применение различных типов растворителей существенно влияет на итоговую морфологию поверхности плёнок PCBM. Так, например, плёнки, осаждённые при помощи дихлорметана (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) характеризуются «островковообразной» структурой (рисунок 2.8, б). При этом, её толщина варьируется в диапазоне от 8 до 25 мкм.



Рисунок 2.8 – Микрофотографии наноструктурированных плёнок на диэлектрических подложках FFWS – (а), РСВМ в зависимости от типа растворителя: (б) – дихлорметан; (в) – хлороформ; (г) – тетрахлорметан; (д) – толуол; (е) – бензол

Более однородная поверхность наблюдалась у плёнок, осаждённых при помощи хлороформа (CHCl<sub>3</sub>). Стоит отметить образование «ячеек» диаметром 10-15 мкм на поверхности плёнок. Толщина самих плёнок составляла 4-5 мкм (рисунок 2.8, в). Плёнки РСВМ, синтезированные при помощи тетра-хлорметана (CCl<sub>4</sub>), также показали наличие "островковообразной" структуры толщиной 5-10 мкм (рисунок 2.8, г). Наибольшую однородность поверхностей плёнок РСВМ удалось достигнуть при использовании толуола (С<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) в качестве растворителя (рисунок 2.8, д). Толщина таких плёнок составляла порядка 500-600 нм. Использование бензола (С<sub>6</sub>Н<sub>6</sub>) позволило получить относительно однородные плёнки толщинами порядка 5-6 мкм (рисунок 2.8, е) [22]. Таким образом, анализ микроскопии поверхности плёнок наглядно показал влияние природы растворителя на итоговую однородность и морфологию углеродных плёнок.

Оценка морфологии поверхностей органических пленок методом оптической микроскопии показала общую неоднородность и многообразие рельефов при идентичной концентрации исходного материала на диэлектрических подложках. Значения толщин органических плёнок были получены методом усреднения. Органические плёнки Hydrazone (рисунок 2.9, а) можно охарактеризовать как островковообразные с толщиной 1.5–1.8 мкм. Плёнки IMPH после нанесения обладали значительной степенью однородности (рисунок 2.9, б).

Высокую однородность полученной плёнки можно объяснить значительной длиной молекулы 4-метилфенилгиразона N-изоамилизатина, в частности, амилрадикала. Толщина плёнок составляла 1.8–2 мкм [99]. Толщины молекулярной "лучеобразной" основы IβA составляли 400–500 нм (рисунок 2.9, в). Добавление NH группы преобразовалось в дифференцированную структуру толщиной 300–400 нм (рисунок 2.9, г). При доппировании атомом брома, пленки изатина формировали размытые островковые объекты, толщины которых составляли 480–580 нм (рисунок 2.9, д). Добавка фтора привела к "условной" однородности с толщиной 500–600 нм (рисунок 2.9, е) [5].



Рисунок 2.9 – Микроскопия тонких плёнок изатинов на диэлектрических подложках: (a) Hydrazone; (б) IMPH; (в) IβA; (г) PHI; (д) PHBI; (е) PHFI

Первичный анализ микроскопии металлоорганических соединений PMFP и PBAL показал относительную однородность поверхностей с незначительной разницей в толщинах рельефа. Например, плёнки PMFP демонстрируют высокую степень однородности и толщину порядка ~5-6 мкм (рисунок 2.10, a). Средняя толщина плёнки образца PBAL (CH<sub>3</sub>) рисунок 2. 10, б) составляла 1.1 мкм и обладала относительной однородностью поверхности. Металлоорганический PBAL (NO<sub>2</sub>) имел "островковообразную" поверхность толщиной ~3.5-4 мкм (рисунок 2. 10, в). Добавление фтора в молекулярную структуру PBAL (Ftor) на выходе имело вид ячеистой поверхности с максимальной толщиной по центру ~30-36 мкм и по краям ~1 мкм (рисунок 2.10, г). Образец PBAL (metoxy) также не обладал достаточно высокой степенью однородности при толщине ~4-5мкм (рисунок 2.10, д). Средняя толщина металлоорганического соединения PBAL (tert) составляла ~3-4 мкм, при этом поверхность имела вид бугристых новообразований (рисунок 2.10, е). Наименьшей толщиной обладала плёнка PBAL (amino) – 400-500 нм. Также, её отличительной особенностью являлось наличие большого количества поверхности плёнки (рисунок 2.10, ж). Последний ячеек на подтип металлоорганического материала PBAL (2-4-6) имел бугристую структуру

поверхности плёнки при толщине ~3-4мкм (рисунок 2.10, з). Оценка морфологий поверхностей органических и металлоорганических плёнок атомно-силовой микроскопией не проводилась в связи с их маслянистой природой и невозможностью применения данного метода.



Рисунок 2.10 – Микроскопия металлоорганических тонких плёнок на диэлектрических подложках: PMFP – (a); PBAL (CH<sub>3</sub>) – (б); PBAL (NO<sub>2</sub>) – (в); PBAL (Ftor) – (г); PBAL (metoxy) – (д); PBAL (tert) – (е); PBAL (amino) – (ж); PBAL (2-4-6) – (3)

#### 2.3.3. Атомно-силовая микроскопия углеродных плёнок

Помимо микроскопии поверхности, был проведён анализ сложного рельефа, однородности и шероховатости поверхности углеродных плёнок методом атомносиловой микроскопии (ACM). Для этих целей использовался сканирующий зондовый микроскоп NT-MDT НАНОЭДЬЮКАТОР II. Размеры сканируемой области составляли 20 мкм с разрешением области сканирования – 512х512 точек. Шумы по оси Z составляли порядка 2 нм. Для обеспечения достоверности результата и отсутствия локальных особенностей, сканирование проводилось на разных участках поверхности исследуемых образцов [111].

Общая картина распределения высот получена из статистической обработки всей сканируемой области. При этом, был задействован графический интерфейс, в котором конкретная высота интерпретируется как суммарное количество точек на ACM-изображении [10]. Атомно-силовое сканирование позволило детально изучить рельеф выбранных участков образовавшихся структур (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – АСМ изображения морфологии поверхности плёнок на стеклянных подложках: а) С<sub>60</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; б) С<sub>60</sub> в CCl<sub>4</sub>

Метод получения плёнок  $C_{60}$  при помощи дихлорметана (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) и тетрахлорметана (CCl<sub>4</sub>) центрифугированием, позволяет получить лучшую равномерность итоговой поверхности плёнки (рисунок 2.11, а и б). В результате, максимальный разброс высот составил 835 нм для  $C_{60}$  в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 830 нм для  $C_{60}$  в CCl<sub>4</sub> соответственно. Стоит также отметить, что объекты на поверхности плёнок фуллерена в тетрахлорметане отличались крупными размерами основания, порядка 5 мкм и размахом высот в 800 нм, и обладали слабой адгезией с поверхностью подложки [111].

#### 2.4 Инфракрасная спектроскопия исследуемых образцов

Для подтверждения молекулярного состава полученных углеродных, органических и металлоорганических тонких плёнок был проведен анализ методом инфракрасной спектроскопии (ИК) при помощи ИК-Фурье-спектрометра Agilent Cary 630 в интервале 650 – 4000 см<sup>-1</sup>, с разрешением (4 см<sup>-1</sup>). Расшифровка полос проводилась при помощи данных справочной литературы [113-117].

#### 2.4.1 ИК спектроскопия углеродных материалов

Использование метода полива из раствора, описанного в главе 2.3.1., предполагает нанесение углеродных материалов на диэлектрические подложки с применением различных типов растворителей. Однако, применение различной природы растворителей приводит к существенной перестройке топологии углеродных пленок.

Во всех образцах FCM содержание исходных растворителей наблюдалось на уровне шумов (рисунок 2.12). При этом, кристаллические сольваты материала FCM нестабильны и остаточные растворители сохраняются лишь в небольшом количестве в межкристаллитном пространстве и не фиксируются на ИК-спектрограмме. На рисунке 2.12 изображены исходные ИК-спектры плёнок с углеродными макромолекулами, выкристаллизованными из бензола, дихлорметана, хлороформа, тетрахлорметана, толуола. Таблица 2.4 содержит краткую характеристику наблюдаемых пиков.

Исследование особенностей структур, вызванных межмолекулярными взаимодействиями в растворе, свидетельствует об образовании сольватов различной природы. Формирование молекулярных комплексов фуллеренсодержащих материалов с молекулами органических растворителей вызывает перераспределение электронной плотности с донора на акцептор и понижение симметрии молекул фуллеренсодержащего материала, что отражается в ИК-спектре в незначительном сдвиге основных полос поглощения и повышении коэффициента пропускания [118].

| Растворитель   | Диапазон  | Интенсивность | Ширина  | Группы              | Типы       |
|----------------|-----------|---------------|---------|---------------------|------------|
|                | частот    | поглощения    | полосы  |                     | колебаний  |
| Дихлорметан    | 3000-2800 | сильн.        | широкая | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
|                | 1457±20   | средне-слаб.  | узкая   | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
|                | 1370±20   | слаб.         | узкая   | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
| Хлороформ      | 3000-2800 | оч. слаб.     | широкая | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
|                | 1457±20   | оч. слаб.     | узкая   | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
|                | 1370±20   | оч. слаб.     | узкая   | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
| Тетрахлорметан | 3000-2800 | сильн.        | широкая | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
|                | 1457±20   | средн.        | узкая   | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |
|                | 1370±20   | средне-слаб.  | узкая   | C <sub>sp3</sub> -H | Вал., деф. |

Таблица 2.4 – Основные пики ИК спектров осажденных пленок FCM

Наличие полос поглощения (~870 и ~725 см<sup>-1</sup>) логично, поскольку в качестве подложки для исследуемых образцов использовалось стекло, содержащее SiO<sub>2</sub>. При этом, в группе образцов растворы FCM+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и FCM+C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> продемонстрировали наибольший коэффициент пропускания, а наименьший коэффициент пропускания был у FCM+CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, FCM+CHCl<sub>3</sub>, FCM+CHCl<sub>4</sub>. Полосы поглощения (~2850 и ~2920 см<sup>-1</sup>) в образцах из растворов FCM+CCl<sub>4</sub>, FCM+CHCl<sub>3</sub>, FCM+CHCl<sub>2</sub>, имеющих различную интенсивность, можно отнести к C<sub>sp3</sub>–H группе. Полосы 1375 и 1457 см<sup>-1</sup> относятся к C<sub>sp3</sub>–H группе, которые прослеживались на всех образцах, кроме FCM +C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>–CH<sub>3</sub>, FCM+C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Поглощение на полосах 650, 699, 669 см<sup>-1</sup>, определяемое C<sub>sp2</sub>–H, на фоне пиков подложки слабо выражено [112].

Из полученных данных следует вывод, что в спектрах поглощения наблюдались пики, соответствующие только FCM, в то время, как полосы растворителей полностью отсутствовали, а значит, пленки состояли из основных компонентов FCM. Также, можно утверждать, что сольваты, оказывающие влияние на формирование пленки, полностью распадались и в выращенных плёнках не оставалось растворителя. ИК спектральные характеристики фуллерена C<sub>60</sub> при использовании пяти типов растворителей: толуола (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>); бензола (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>); дихлорметана (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); хлороформа (CHCl<sub>3</sub>) и тетрахлорметана (CCl<sub>4</sub>) показаны на рисунке 2.13. Масса исходного вещества составляла 0.5 мг (или 0.15 мг/см<sup>2</sup>).



Рисунок 2.12 – ИК-спектры углеродных образцов FCM. 1 – пленка, полученная из раствора в четыреххлористом углероде, 2 – в бензоле, 3 – в толуоле, 4 – в дихлорметане, 5 – хлороформе, 6 – порошковый FCM

Каждый из типов исследуемых материалов содержал пики исходных растворителей, что подтверждают данные ИК-спектроскопии (рисунок 2.13). Немаловажным является тот факт, что кристаллические сольваты С<sub>60</sub> нестабильны и остаточные растворители сохранялись лишь в небольшом количестве в межкристаллитном пространстве.

Анализируя спектры пропускания, можно выделить пики, соответствующие фуллерену, а также пики примесей, которые характерны высшим углеводородам. Наибольшее поглощение прослеживалось у пленки фуллерена, осажденной с использованием хлороформа. На соответствующей кривой чётко видны три полосы поглощения углеводородов и две полосы С<sub>60</sub> (рисунок 2.13). Двойной пик в диапазоне 3000 - 2800 см<sup>-1</sup> является характерным для C<sub>sp3</sub>-H. Такое поведение прослеживалось у пленок С<sub>60</sub>, полученных с использованием хлороформа, дихлорметана и тетрахлорметана. Пики на длинах волн 1457 см<sup>-1</sup> и 1370 см<sup>-1</sup>, которые присущи связи C<sub>sp3</sub>-H, также наблюдались в вышеперечисленных характерен только хлороформу, пик 1370  $cm^{-1}$ растворителях. Однако, интенсивность которого значительно ниже, из чего следует вывод, что пороговая концентрация обнаружения вещества для данной полосы выше. Для этой серии образцов также хорошо выделялись и характеристические полосы поглощения фуллерена С<sub>60</sub> 1428 см<sup>-1</sup> и 1183 см<sup>-1</sup>, причем первая из них сдваивалась с пиком алкильной группы 1457 см<sup>-1</sup>.



Рисунок 2.13 – Спектры пропускания плёнок С<sub>60</sub> на стеклянных подложках (объём раствора – 0.15 мл)

В диапазоне 1200 – 650 см<sup>-1</sup> фиксировалось поглощение стекла, которое в общем случае экранировало полосы в этой частотной области при сравнении спектра чистой подложки со спектрами полученных образцов. Однако,

наблюдалась обратная последовательность по интенсивности в коротковолновой и длинноволновой частях рассматриваемого спектра. Стоит отметить, что плёнка фуллерена, осаждённая при помощи хлороформа, не подчинялась этой закономерности и поглощала больше других образцов во всём исследуемом диапазоне. Учитывая влияние экранирования подложкой части спектра, все же были обнаружены пики хлорпроизводных метана при значениях волнового числа 750 см<sup>-1</sup> и 668 см<sup>-1</sup>, которые сложились с поглощением стекла. Два типа фуллереновых пленок, осажденных с использованием толуола и бензола, практически не имели видимых пиков  $C_{60}$ , тем не менее, при увеличении чувствительности измерительной системы, пики фуллерена и углерод-водородных связей примесей обнаруживались [107].

Учитывая особенности формирования пленок фуллерена, полученных методом жидкой химии, необходимо также оценить влияние массы исходного вещества с целью определения возможного изменения молекулярного состава полученных тонких пленок. Пленки фуллерена для вышеизложенной задачи были получены методом полива из раствора с использованием дихлорметана, при массе исходного вещества: 0.15; 0.3; 0.45; 0.6 и 0.75 мг. Для удобства анализа взаимодействия ИК излучения с углеродными материалами, были выделены три интервала: 650–1250 см<sup>-1</sup>; 1250–1850 см<sup>-1</sup> и 2650–3250 см<sup>-1</sup> (рисунок 2.14).

При исследовании спектральных зависимостей средневолнового ИК диапазона, необходимо отметить значительное количество пиков поглощения углеродных плёнок при разных массах вещества (рисунок 2.14). В диапазоне частот 2650–3250 см<sup>-1</sup> прослеживалось наличие двойного пика малой интенсивности, который соответствовал связи  $C_{sp3}$  –Н в высших углеводородах. Также, для данной связи характерно наличие полосы поглощения на частоте 1370 см<sup>-1</sup>. Пики, которые характеризуют полученные углеродные пленки как фуллереновые, присутствовали на частотах 1182 и 1429 см<sup>-1</sup>, причем полоса поглощения на частоте 1429 см<sup>-1</sup> сдваивалась с полосой от алкильной группы 1456 см<sup>-1</sup>. Слабо выраженные полосы поглощения в областях 1649–1659 см<sup>-1</sup> характерны для колебаний С=О группы. Наличие хлорпроизводных метана при значениях волнового числа 668 см<sup>-1</sup> и 741

см<sup>-1</sup> обусловлено использованием дихлорметана (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) в качестве растворителя для фуллерена. Отметим, что увеличение массы исходного вещества практически не влияло на форму и сдвиг пиков поглощения. Однозначно прослеживалось увеличение интенсивности пиков поглощения при увеличении массы исходного вещества. Данный факт соответствует образованию большего числа межмолекулярных связей и формированию более однородного поглощающего слоя [9].



Рисунок 2.14 – ИК-спектры оптического поглощения образцов пленок фуллерена при массах: 1) 0.15 мг; 2) 0.3 мг; 3) 0.45 мг; 4) 0.6 мг; 5) 0.75 мг

Для плёнок FFWS на ИК спектрах хорошо видны две характерные узкие полосы ИК-поглощения (1181 и 1427 см<sup>-1</sup>) (обусловленные связями С – С) молекул С<sub>60</sub>, хотя они частично перекрывались другими полосами. Полосы поглощения в области 1649 – 1659 см<sup>-1</sup> (обусловленные связью С = О) – для карбонильной группы

амида и 1000 – 1099 см<sup>-1</sup> характерных для колебаний группы С – О. В данном случае следует отметить отсутствие полос, характерных для аминокислот (рисунок 2.15, а) [21].



Рисунок 2.15 – ИК-спектры оптического поглощения образцов пленок FFWS в диапазонах длин волн (а) 667 – 1667 см<sup>-1</sup> и (б) 2601 – 3602 см<sup>-1</sup>

На более высоких частотах (рисунок 2.15, б) спектр не столь разнообразен и характеризуется, в основном, пиками поглощения в диапазоне 2501 - 3002 см<sup>-1</sup>. Плёнки FFWS проявляются в виде одиночного и более широкого максимума, однако, можно также отметить относительно протяженную полосу поглощения на 3002 - 3602 см<sup>-1</sup> с максимумом на частоте 3335 см<sup>-1</sup> [21].

# 2.4.2 ИК спектроскопия органических материалов

Аналогично углеродным плёнкам, инфракрасные спектры каждого из типов органических материалов записывались на ИК-фурье-спектрометре Agilent Cary 630 FTIR с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, ATR), разрешение составляло 4 см<sup>-1</sup>. В целом, стоит отметить, что органические соединения имели сложный спектр поглощения с наличием большого количества полос, возникающих под влиянием колебаний структурных фрагментов молекул [5, 10, 99]. Для удобства и детального анализа весь частотный диапазон 4000– 650 см<sup>-1</sup> был разбит на 2 поддиапазона 3500 – 2000 см<sup>-1</sup> и 1850 – 650 см<sup>-1</sup> (рисунок 2.16).

В области малых длин волн 3000–2800 см<sup>-1</sup> обнаружены полосы поглощения С-Н-группы у всех типов органических соединений. N-Н-группа зафиксирована только у IMPH, IβA, PHBI и PHFI. Менее интенсивные пики в диапазоне 1740–1630

см<sup>-1</sup> связаны с влиянием различных фрагментов молекулы со связями и соответствуют классу вещества амид I. Пик при длине волны 1612 см<sup>1</sup> связан с деформационным колебанием N–H и валентным колебанием N–C=O, что характерно классу амид II. Полосы поглощения в диапазоне 1610–1364 см<sup>-1</sup> объясняются появлением валентных колебаний C=C бензольных колец. В пространственной полосе частот 1380–1250 см<sup>-1</sup> поглощение электромагнитного излучения обусловлено наличием колебаний N-H, C-N и C-H в метильном фрагменте. Формирование под действием деформационных и валентных колебаний таких фрагментов молекулы, как C-N, C-C, C-H, обусловлено условной последовательностью максимумов поглощения, которая расположена при 1295–1054 см<sup>-1</sup>. В области больших длин волн (1128–744 см<sup>-1</sup>) определяющую роль играют деформационные колебания C-H групп в бензольных кольцах и алкильном заместителе [119].

Отдельно стоит рассмотреть ИК спектроскопию РНІ и РНFI образцов, чьи валентные колебания N–H, как уже упоминалось выше, в области малых длин волн  $3500 - 3100 \text{ см}^{-1}$  отсутствуют. Отличительной особенностью является валентное колебание С–H в диапазоне  $3000-2800 \text{ см}^{-1}$ , которое, в свою очередь, характеризуется пиками 2920 см<sup>-1</sup> и 2853 см<sup>-1</sup>. Принадлежность к классу амид I и амид II определяется последовательностью пиков: 1729 см<sup>-1</sup>; 1682 см<sup>-1</sup> и 1615 см<sup>-1</sup> для PHI, тогда как, принадлежность PHFI к данным классам определяется пиками: 1597 см<sup>-1</sup>, 1552 см<sup>-1</sup>. Стоит отметить, что амид I связан с валентным колебанием С=O, тогда как амид II деформационным N–H и валентным N–C=O.

Органическое соединение PHBI в области малых длин волн 3500–3100 см<sup>-1</sup> характеризуется появлением двух пиков средней интенсивности, которые связаны с валентными колебаниями N–H (первичные амиды) и так называемой ассоциированной группой NH<sub>2</sub>. В сравнении с PHFI, интенсивность пиков у PHBI в диапазоне 3000–2800 см<sup>-1</sup> незначительна, однако, все же наблюдается несколько полос поглощения, которые связаны с колебаниями С–H группы. Валентные колебания С=O можно охарактеризовать классом вещества амид I в диапазоне 1740–1630 см<sup>-1</sup>, которые проявляются одним интенсивным пиком 1686 см<sup>-1</sup>.



Рисунок 2.16 – Спектры средневолнового ИК диапазона тонких пленок изатинов: 1) Hydrazone; 2) IMPH; 3) IβA; 4) PHI; 5) PHBI; 6) PHFI

В свою очередь, полоса, характерная амиду II 1630–1510 см<sup>-1</sup>, определена двумя пиками – 1593 см<sup>-1</sup> слабой интенсивности и 1556 см<sup>-1</sup> сильной. Данные взаимодействия соответствуют деформационным колебаниям N–H и валентным N–C=O [5]. Детальный перечень всех пиков поглощения исследуемых органических материалов приведен в таблице 2.5.

По аналогии с фуллереновыми образцами, учитывая особенности формирования органических пленок, полученных методом капельного литья, необходимо также оценить влияние массы исходного вещества, с целью определения возможного изменения молекулярного состава полученных тонких пленок. Для удобства анализа взаимодействия инфракрасных электромагнитных волн с углеродными и органическими пленками отдельно были выделены интервалы: 650–1250 см<sup>-1</sup>; 1250–1850 см<sup>-1</sup> и 2650–3250 см<sup>-1</sup>.

| Диапазо             |           |            | Пики        | Диапаз           |           |  | Пики поглощения,  |
|---------------------|-----------|------------|-------------|------------------|-----------|--|-------------------|
| н, см <sup>-1</sup> | Материал  | Группа     | поглощения, | он,              | Материал  | Группа                                   | CM <sup>-1</sup>  |
| ,                   |           |            | см-1        | cm <sup>-1</sup> |           |  |                   |
|                     | Hydrazone |            | -           |                  | Hydrazone |  | 1464              |
|                     | IMPH      |            | 3247        | - 1364           | IMPH      | C=C                                      | 1457              |
|                     | ΙβΑ       | N–H        | 3246        |                  | ΙβΑ       |  | 1459              |
| 8                   | PHI       | (и колеб.) | -           |                  | PHI       | (и колеб.)                               | 1492; 1464        |
| - 31(               | PHBI      | первичные  | 3237; 3222  |                  | PHBI      |  | 1446; 1392        |
| 3500                | PHFI      | амиды      | -           | 1610             | PHFI      |  | 1474; 1459; 1377  |
|                     | Hydrazone |            | 2923; 2863  |                  | Hydrazone |  | 1240; 1135; 1064  |
|                     | IMPH      |            | 2924; 2868  |                  | IMPH      | С–N<br>(v колеб.),<br>С–С<br>(v колеб.), | 1295; 1125; 1054  |
|                     | ΙβΑ       |            | 2924; 2857  |                  | ΙβΑ       |  | 1269; 1120; 1071  |
|                     | PHI       | С–Н        | 2920; 2853  |                  | PHI       |  | 1241; 1166; 1071  |
|                     | PHBI      | (и колеб.) | 2920; 2849  |                  | PHBI      |  | 1241; 1202; 1114; |
| 800                 |           |            |             | 054              |           | C–H                                      | 1054              |
| 0 - 2               | PHFI      |            | 2920; 2849  | 5 - 1            | PHFI      | (б колеб.)                               | 1239; 1189; 1149; |
| 300                 |           |            |             | 129              |           |  | 1071              |
|                     | Hydrazone |            | 1705        |                  | Hydrazone |  | 877; 775          |
|                     | IMPH      | C=O        | 1694        | 44               | IMPH      | С–Н<br>(б колеб.)                        | 744               |
| 740 - 1630          | ΙβΑ       | (v колеб.) | 1735; 1653  |                  | ΙβΑ       |  | 866; 773          |
|                     | PHI       | класс      | 1729; 1682  |                  | PHI       |  | 989; 857; 788     |
|                     | PHBI      | вещества   | 1686        | 8 - 7            | PHBI      |  | 890; 803          |
|                     | PHFI      | амид I     | 1720; 1675  | 112              | PHFI      |  | 864; 803; 751     |
| 510                 | Hydrazone | N–H        | 1595        |                  | Hydrazone |  | 739; 679          |
|                     | IMPH      | (б колеб.) | 1620        |                  | IMPH      |  | 745; 689          |
|                     | ΙβΑ       | N–C=O      | 1612        |                  | ΙβΑ       | С—Н,                                     | 741; 687          |
|                     | PHI       | (и колеб.) | 1615; 1597; |                  | PHI       | ароматич                                 | 743; 687          |
|                     |           | амид II    | 1552        | 09               |           | еская                                    |                   |
| 0 - 1               | PHBI      |            | 1593; 1556  | - 65             | PHBI      |  | 747; 698; 687     |
| 163                 | PHFI      |            | 1545        | 750              | PHFI      |  | 685; 669          |

Таблица 2.5 Основные пики поглощения исследуемых органических материалов

При исследовании спектральных зависимостей средневолнового ИК диапазона, необходимо отметить значительное количество пиков поглощения у органической пленки, что обусловлено сложностью строения молекулы 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина IMPH (рисунок 2.17). В области малых длин волн 2650–3250 см<sup>-1</sup> были обнаружены пики, связанные с колебаниями групп

атомов С–Н и N–Н. На частотном отрезке 1250 –1850 см<sup>-1</sup> обнаружены пики, обусловленные наличием С=О и С=N связей. Причем валентные колебания С=О связи, в диапазоне 1630–1740 см<sup>-1</sup>, определяют отношение вещества к классу амид I. Пик при длине волны 1612 см<sup>-1</sup> связан с деформационным колебанием N–H и валентным колебанием N–C=O, что характерно для класса амид II. Основной вклад в поглощение ИК электромагнитной волны, на участке 1364–1610 см<sup>-1</sup>, вносят валентные колебания С=С бензольных колец. Участок 650–1250 см<sup>-1</sup> отличался последовательностью максимумов поглощения, которые обусловлены действием деформационных и валентных колебаний групп атомов С–N, С–C, С–H. Стоит отметить весомый вклад деформационных колебаний групп С–H в бензольных кольцах и алкильном заместителе в диапазоне частот 744–1128 см<sup>-1</sup> [9].



Рисунок 2.17 – ИК-спектры оптического поглощения образцов пленок изатина при массах: 1) 0.15 мг; 2) 0.3 мг; 3) 0.45 мг; 4) 0.6 мг; 5) 0.75 мг

Обобщая все многообразие средневолнового ИК спектра взаимодействия, можно отметить, что увеличение массы функциональных слоев практически не

влияет на форму и сдвиг пиков поглощения. Однако, четко прослеживается увеличение интенсивности пиков поглощения при увеличении количества вещества, что говорит об образовании большего числа межмолекулярных связей и формировании более однородного поглощающего слоя, характерного для исходного вещества.

### 2.4.3 ИК спектроскопия металлоорганических материалов

После синтеза цинковых комплексов, описанного в главе 2.1.3, на выходе были вешества светло-желтого пвета 7-ми вариаций получены металлоорганических соединений PBAL:  $Zn(L1)_2 - C_{48}H_{42}N_6O_2Zn$ ;  $Zn(L2)_2 -$  $C_{48}H_{42}N_6O_2Zn; Zn(L3)_2 - C_{46}H_{36}F_2N_6O_2Zn; Zn(L4)_2 - C_{48}H_{42}N_6O_4Zn; Zn(L5)_2 - C_{48}H_{42}N_6O_4Zn; Zn(L5)_4 - C_{48}H_{42}N_6O_4Zn; Zn(L5)$  $C_{54}H_{54}N_6O_2Zn; Zn(L6)_2 \cdot EtOH - C_{48}H_{46}N_8O_3Zn; Zn(L7)_2 - C_{46}H_{36}N_8O_6Zn$  [6]. IKспектры твёрдых образцов металлоорганических цинковых комплексов PMFP и РВАL были записаны в интервале 4000-400 см<sup>-1</sup> в таблетках КВг на Фурьеспектрометре ФСМ 2202 (Fourier-transform infrared spectroscopy – FTIR). Бромид калия для приготовления таблеток был предварительно высушен и хранился в эксикаторе над хлоридом кальция. Положения полос определялись с точностью ±1 см<sup>-1</sup>. Определение полос проводили с помощью данных справочной литературы [113-117].

Данные FTIR подтвердили, что органические частицы  $H_2L$  действовали как динегативный тетрадентатный лиганд, образуя конъюгированное хелатное кольцо в енолизированной форме в комплексе цинка PMFP. В ИК-спектрах цинкового комплекса (рисунок 2.18, а) наблюдалось исчезновение полос NH и C=O. Анализ ИК-спектров цинкового комплекса PMFP показал наличие сложной интенсивной полосы на частоте 1634 см<sup>-1</sup> и слабое плечо на 1655 см<sup>-1</sup>, что можно отнести к валентным (противофазным) колебаниям азометинового C=N основания Шиффа и валентного C–O (синфазные) колебания соответственно. Следует отметить, что деформационное колебание молекулы воды H–O<sub>3</sub>–H также дало значительный вклад в полосу 1634 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания ароматических C=C в фенильных (ph) фрагментах находились на частоте 1597 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания O-C=C-CH и колебания C=N пиразолинового цикла идентифицировались с полосой частот 1527 см<sup>-1</sup>. Близко расположенная интенсивная полоса поглощения при 1502 см<sup>-1</sup> отнесена к ассимметричным валентным колебаниям C=C фенильных колец и валентным колебаниям C (ph) –N1 (N6). [43, 120]

Последовательный анализ ИК-спектров поглощения пленок цинковых PBAL показал комплексов наличие пиков, характерных колебаний ДЛЯ функциональных групп органических лигандов. Наиболее интенсивные полосы ИК-спектра соединения Zn(L1)<sub>2</sub> на KBr оптике совпадали с полосами в ИК-спектре порошка этого же соединения и расположены при 1590, 1573, 1546, 1483, 1456, 1379, 1216, 754, 686 см<sup>-1</sup> (рисунок 2.18, б (1)). Аналогично для соединений – Zn(L2)<sub>2</sub> (KBr): 1590, 1573, 1546, 1483, 1456, 1379, 1216, 754, 686 cm<sup>-1</sup>; Zn(L3)<sub>2</sub> (KBr): 1590, 1575, 1527, 1476, 1456, 1376, 1207, 756, 689 см<sup>-1</sup>; Zn(L4)<sub>2</sub> (KBr): 1590, 1573, 1529, 1480, 1456, 1376, 1239, 770, 689 см<sup>-1</sup>; Zn(L5)<sub>2</sub> (KBr): 1590, 1575, 1537, 1480, 1454, 1373, 1216, 755, 690 см<sup>-1</sup>, (рисунок 2.18, б (1)); Zn(L6)<sub>2</sub> EtOH (KBr): 1608, 1591, 1516, 1474, 1382, 1361, 1223, 1085, 834, 752, 695; Zn(L7)<sub>2</sub> (KBr): 1602, 1575, 1519, 1477, 1456, 1377, 1340, 1236, 759, 695 [6].



Рисунок 2.18 – (а) ИК-спектр поглощения органических соединений PMFP, (б) ИК-спектр поглощения металлоорганических соединений PBAL ZnL1<sub>2</sub>(1) и

#### $ZnL5_{2}(2)$

Отметим, что полосы валентных колебаний = CR-NH- фрагмента не обнаружены в ИК-спектрах пленок исследуемых комплексов, однако, можно

выделить сильные и резкие полосы в области 1590 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к частоте колебаний азометиновой группы C=N координированного лиганда. Новая интенсивная полоса поглощения, отсутствующая в спектрах свободного лиганда, появляется в спектрах комплексов с максимумом 1379–1373 см<sup>-1</sup>, отнесенным к валентным полосам  $C_{pyr}$ -O, что подтверждает образование иминеоловой формы лиганда при координации. Остальные полосы не являются характеристическими и определяются колебаниями функциональных групп [65].

# 2.5 Методики и аппаратурное обеспечение исследований физических свойств полученных полупроводниковых структур

Для проведения всестороннего исследования физических свойств полученных тонкоплёночных структур, потребовалось задействование большого количества измерительных систем и аппаратуры. В данной подглаве приводится перечень используемых приборов, их основные параметры и методики проведения измерений.

# 2.5.1 Методика измерения оптических характеристик, исследуемых образцов в видимом диапазоне

Для достоверности и объективной оценки полученных результатов при исследовании эффектов взаимодействия электромагнитного излучения оптического диапазона с тонкими плёнками углеродных и органических материалов, применялось нескольких типов спектральных оптико-механических приборов. Оптические измерения проводились в видимом диапазоне 405 – 909 нм.

При исследовании оптических характеристик применялись стандартные и поверенные приборы: монохроматор МДР-41; спектограф ИСП-51 и спектрофотометр GBC Cintra 4040. Для обеспечения необходимой достоверности полученных результатов были собраны измерительные схемы, основой которых являлись стандартизированные приборы ИСП-51 и МДР-41 (рисунок 2.19). Для

всестороннего анализа и уменьшения ошибок, связанных с нелинейностями при высоких поглощениях исследованных материалов, использовались два основных метода разложения широкополосного оптического излучения. Первый метод основан на расщеплении света 30-градусной автоколлимационной призмой Литтрова с зеркальной задней гранью [121], которая применялась в качестве диспергирующего элемента на монохроматоре в спектрографе ИСП-51 (рисунок 2.19, а). Пределы допускаемой относительной погрешности измерений в таком случае составляли ~5%.

Второй метод измерений заключался в селекции заданной волны посредством дифракционной решётки, задействованной в приборе МДР-41(рисунок 2.19, б), которая поворачивалась шаговым двигателем ШДР-711 или вручную.



Рисунок 2.19 – (а) Оптическая схема приборов в сборе с установкой ИСП-51; (б) оптическая схема монохроматора МДР-41

Основными параметрами монохроматора МДР-41 являются:

- спектральный диапазон – 200 – 25000 нм;

- фокусное расстояние зеркальных объективов – 300 мм;

 предельно разрешаемый спектральный интервал (при l=546,07 нм, ширине щели 5 мкм, высоте щели 2 мм) ≤ 0.02 нм. Дополнительно были использованы дифракционные решётки с рабочими областями 200 – 500 нм, 400 – 1000 нм и 800 – 2000 нм с соответствующими штрихами 2400, 1200, 600 на мм. В частности, при спектральном анализе в видимом диапазоне (400–900 нм) был задействован призменный монохроматор с галогеновой лампой, с соответствующими фильтрами. Перед проведением каждой серии экспериментов выполнялась калибровка спектрометра на излучение водорода [20, 122-122].

Особое внимание уделялось источникам излучения, позволяющим исследовать структуры в широком диапазоне длин волн. Для этого были задействованы лампы накаливания, с максимумом интенсивности в инфракрасной области, позволяли проводить измерения В ближнем ИК которые И длинноволновом видимом диапазонах, 1.2 – 0.5 мкм. Тогда как, для измерений в отрезке длин волн 450 – 800 нм был задействован монотонный спектр галогенового источника с максимумом 610 нм.

Дополнительно, для сопоставления и корреляции спектров стандартизированными и сертифицированными комплексами, был задействован спектрофотометр GBC Cintra 4040, который получил широкое применение для исследования оптических спектров как тонких пленок [106], так и жидкостей [125].

Основными параметрами монохроматора GBC Cintra 4040 являются:

- спектральный диапазон – 190 – 900 нм;

- спектральная щель – переменная 0.1 – 2 нм с шагом 0.1 нм;

- скорость сканирования – 5 - 10000 нм/мин;

- точность установки длины волны –  $\pm 0.01$ нм.

Отличительной особенностью данного прибора является наличие двойного монохроматора Литтрова, в конфигурации Черни-Тернера, что, в свою очередь, позволило получить максимальную чувствительность и разрешение. Перед началом проведения измерений, в качестве нормировочного базиса была использована тестовая подложка [5, 6, 21, 65].

## 2.5.2 Методика измерения и анализа спектров возбуждения и люминесценции

Поскольку отличительной особенностью органических изатинов является возможность переизлучать ультрафиолетовый спектр в видимый диапазон, дополнительно, помимо оптических характеристик, были исследованы люминесцентные свойства полученных материалов [5, 126].

Анализ люминесцентных свойств полученных тонких плёнок на основе исследуемых материалов проводился при помощи спектрофлуориметра Флюорат – 02 – Панорама с приставкой «Лягушка» для вне кюветных измерений. Основные технические характеристики данного прибора:

- диапазон измерений в канале возбуждения – 210 - 840 нм;

- диапазон измерений в канале люминесценции 210 840 нм;
- спектральное разрешение монохроматоров 8 нм;

- погрешность установки длины волны – 3 нм.

Для выявления оптимального максимума возбуждающего излучения была задействована стандартная методика импульсного возбуждения, при которой производилось многократное облучение рабочих слоев органических пленочных структур. Учитывая параметры максимумов возбуждения, измерялись спектры люминесценции [5, 6].

Спектры фотолюминесценции для твердых образцов и растворов были записаны при комнатной температуре на приборе FluoroMax-4 (HORIBA). При выборе измерительных приборов учитывались погрешности измерения необходимых в процессе исследований параметров. Выбор спектрофлуориметра FluoroMax-4 обусловлен тем, что:

- диапазон возбуждения/эмиссии – 200-850 нм;

- регулируемая полоса пропускания от 0 до 30 нм;
- точность установки длины волны  $\pm 0.5$  нм;

- скорость сканирования – 80 нм/сек.

Квантовый выход люминесценции для твердых образцов, а именно значения энергий триплетных уровней соответствующих материалов, определяли по данным

спектров фотолюминесценции [127, 128]. Относительный квантовый выход люминесценции для растворов рассчитывался по формуле:

$$Q = \frac{S}{S_{_{3m}}} \times \frac{A}{A_{_{3m}}}$$
(2.1)

где S – площадь под кривой спектра люминесценции, A – поглощение при длине волны возбуждения. Для твердых образцов квантовый выход был рассчитан по формуле:

$$Q = \frac{S}{S_{_{2m}}} \times \frac{(1-R)}{(1-R_{_{2m}})}$$
(2.2)

где R – коэффициент отражения. В качестве эталонов были использованы: хинин сульфат; родамин В и салицилат натрия, погрешность измерений составила 10 % [123, 129].

# 2.5.3 Методы проведения измерений проводящих и фотоэлектрических характеристик исследуемых материалов

Параллельно с исследованиями оптических и люминесцентных свойств представленных образцов, дополнительно проводились измерения проводящих свойств этих материалов. Исследование проводимости является необходимой задачей, позволяющей не только определить способность материала проводить электрический ток, но и оценить механизмы проводимости, которые напрямую связаны с природой данных материалов.

Для объективной оценки электрофизических свойств исследуемых структур, в процессе проведения измерений использовались следующие методы и измерительные схемы – двухзондовый или четырехзондовый планар, при задействовании двухпроводных или четырехпроводных методик измерения по стандартным схемам и по схеме Кельвина. В качестве приборов применялись измерители характеристик полупроводниковых приборов – Л2-56, Keysight B1500A и потенциостат Gamry 1000T.

При измерениях необходимо было обеспечить качественный контакт с исследуемыми материалами. Для решения этой задачи были выбраны контактные состоящие группы, проводящего валика И напаянного ИЗ тыльного токособирающего контакта. В случае сэндвич-структуры валик прижимался к поверхности плёнки и сигнал снимался с держателя валика и токособирающего контакта (рисунок 2.20, а). В случае двухзондовых планарных измерений использовались два прижимных валика (рисунок 2.20, б). Обладая большей площадью, по сравнению с точечным, такая контактная группа позволяла, не разрушая плёнку, обеспечить стабильное омическое соединение.



Рисунок 2.20 – Контактные группы «валик – токособирающий контакт» (а) и «валик – валик» (б) для измерения удельной поверхностной проводимости плёнок

Для обеспечения стабильного контакта и точности измерений также использовался четырёхзондовый метод [130, 131], позволяющий определить как удельную ( $\sigma$ ), так и поверхностную проводимости ( $\sigma_{n}$ ). Контакты располагались на одной линии на равных промежутках  $\Delta$  на поверхности пленки, (рисунок 2.21). На внешние электроды (1-4) подавался стабилизированный ток, на внутренних электродах (2-3) замерялось напряжение. В этом случае:

$$\sigma = \frac{1}{2\pi\Delta} \times \frac{1}{U} \tag{2.3}$$



Рисунок 2.21 – Расположение зондов при измерении удельной проводимости четырёхзондовым методом

Такое подключение было реализовано на специализированной контактной площадке со встречными контактами, расположенными друг на против друга (рисунок 2.21, а) [132]. Измерения проводились при помощи аналогового характериографа Л2-56. Паянные подводящие линии позволяли избежать контактных шумов в процессе проведения эксперимента (рисунок 2.21, б). К тому же, именно в этом исполнении четырёхконтактная система была задействована в измерениях холловской подвижности [133].

Для повышения точности при проведении измерений, как на малых, так и на больших токах, осуществлялось подключение четырёхпроводной линии по схеме Кельвина (рисунок 2.22). С целью компенсации влияния контактных групп и наведенных кабельных помех в собранной схеме подключения, силовая и измерительная линии параллельно подводились к контактной площадке или непосредственно к зонду, в случае точечных измерений. Защита сигнала от помех осуществлялась за счет использования коаксиальных линий связи.



Рисунок 2.22 – Схема Кельвина с двойным экранированием: упрощённая схема снятия сигнала, где: Sense – сигнальный контакт; Force – силовой контакт;
Connector plate – соединительная панель измерительного прибора; Coaxial cable – коаксиальный кабель; Center conductor – центральная жила проводника; Outer conductor – внешняя жила проводника; Probing needle – зондирующие иглы; Contact pad – контактная площадка

Измеритель параметров полупроводниковых приборов Л2-56 предназначен для измерений статических вольт-амперных характеристик полупроводниковых приборов малой и большой мощности [105, 132, 134]. Предел измерения тока в цепи коллектора полупроводникового прибора Л2-56 составлял от 1 мкА до 16 А. Предел измерения начального и обратного тока - от 2 нА до 16 мА. Допустимая погрешность измерений зависит от значений измеряемых параметров и составляет:

- при измерении от 1 мкА/дел до 2 А/дел погрешность не превышает 5%;

- при измерении начального и обратного тока от 10 нА/дел до 50 нА/дел погрешность не превышает 10 %.

Наибольшая точность измерения, при большей разрешающей способности, достигалась при помощи анализатора полупроводниковых приборов Keysight (Agilent) B1500A [9, 10, 99, 20, 106]. При этом измерения строились на блоках

В1520А, В1517А и В1510А. В качестве приёмного модуля использовался В1500-66605. Для измерений большой мощности (диапазон измерений до 200 В и 1 А) был задействован модуль B1510A, с минимальным разрешением 10 фA / 2 мкB. Для получения минимума погрешности при измерениях на малых токах, применялся модуль В1517А (диапазон измерений до 100 В и 0.1 А), с минимальным разрешением 10 фA / 0.5 мкB, включённый по схеме Кельвина (рисунок 2.22). Измерение ёмкостных и проводящих зависимостей от частоты обеспечивалось блоком В1520А, диапазон частот составлял от 1 кГц до 5 МГц. При этом, стабилизация переходных процессов во время измерения проводимости тонких пленок, при дискретизации измерения, достигала более 100 мкс, стабильность характеристик при этом подбиралась увеличением свипирования. В случае необходимости измерения на малых уровнях напряжений, точность повышалась за счет переключения АЦП в режим высокого разрешения. Измерение ёмкостных и проводящих зависимостей от частоты обеспечивалось в диапазоне от 1 кГц до 5 МГц при помощи блока В1520А по стандартной схеме. Для увеличения чувствительности измерений был реализован метод экранирования по принципу клетки Фарадея [65], который позволил достичь минимального шума, что обеспечило точность измерений ~100 фА.

Фотоэлектрические характеристики измерялись В комплексе с экранированной камерой при помощи анализатора полупроводниковых приборов Keysight B1500A. В качестве источника освещения использовались интегрированные в камеру ультрафиолетовая и светодиодная матрицы. При этом, мощность излучения ультрафиолетовой матрицы составляла 1.2 Вт, с максимумом спектра 385 нм (рисунок 2.23, а), а светодиодной 1 Вт, с максимумом спектра в сине-фиолетовой области (~450 нм) и в желто-зеленой области (~550 нм) (рисунок 2.23, б) соответственно. Общая приходящая мощность на образец составляла приблизительно 60 мВт, а плотность её потока — порядка 300 Вт/м<sup>2</sup>. При всех измерениях рабочая температура в экранирующей камере не превышала 30°С [99].



Рисунок 2.23 – Спектры источников излучения: (а) светодиодной матрицы; (б) ультрафиолетовой матрицы

# 2.5.4 Методы измерения температурных зависимостей полученных образцов

В температурных исследованиях были задействованы три типа камер. Высокотемпературные – использовались в диапазоне 0 – 150 °C (рисунок 2.24, а) на базе резистивного нагрева. Низкотемпературные – от 20 °C до -197 °C (рисунок 2.24, б), на основе жидкого азота. Особенности данных камер заключались в передаче тепловой энергии по воздуху, что обеспечивало равномерный нагрев (охлаждение) образцов и измерительной оснастки в целом. При этом, температурный градиент подбирался в зависимости от требуемой точности и составлял 0.5 – 2 град/мин.

Среднетемпературный диапазон, от - 40 °C до + 50 °C, был реализован в третьем виде камер с последовательной сборкой элементов Пельтье. Для расширения диапазона температур, внешняя сторона оснащалась многорёберным радиатором с управляемым кулером. Дополнительно, сама термокамера экранировалась двойным алюминиевым экраном с отдельным заземлением. Температурный режим задавался стабилизированным источником питания АКИП-1102. Контроль температуры осуществлялся при помощи стандартизованного прибора UT161E, оснащённого термопарой хромель-алюмель с точностью до 0.1 <sup>o</sup>C [134].

69



Рисунок 2.24 – Высокотемпературная (а) и низкотемпературная (б) камеры для исследования проводящих свойств. Установка для низкотемпературных измерений: 1-кварцевый стакан; 2-зажимы; 3-образец; 4-подложкодержатель; 5термоизоляционный сосуд; 6-подставка; 7-жидкий азот; 8-термопара

# 2.5.5. Методы измерений электрохимических характеристик органических и металлоорганических материалов

Исследование циклических вольт-амперных характеристик было проведено в трехэлектродной сборке с использованием потенциостата Gamry 1000T [44]. Все измерения проводились при помощи специализированного комплекса для электрохимических ячеек (Dr. Bob's Electrochemical Cell Kit), со скоростью сканирования 50 мВ/с, с применением в качестве фонового электролита и пары ферроцений/ферроцен (Fe / Fe<sup>-</sup>) в качестве эталона (Рисунок 2.25). В качестве растворителя использовался DMF (Диметилформамид), содержащий 0.1 моль Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>. В качестве электродов использовались: платиновый; стеклоуглеродный; хлорсеребряный (ArCl), с диаметрами от 1.5 до 3.0 мм, в зависимости от материала. Уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) рассчитывались из потенциалов окисления.



Рисунок 2.25. Комплекс (Dr. Bob's Electrochemical Cell Kit) для измерений циклических вольт-амперных характеристик

# 2.6 Выводы по главе 2

1. По результатам рентгеноструктурного (РСтА) и рентгенофазового анализа (РФА), исследуемые углеродные (С<sub>60</sub> и FCM), органические (Hydrazone, IMPH, IβA, PHI, PHBI, PHFI) и металлоорганические (PMFP и PBAL) материалы подтвердили свой молекулярный состав.

2. Анализ однородности и шероховатости поверхности полученных углеродных пленок показал возможность получения микроструктур разной геометрической формы, в зависимости от использованного растворителя.

3. Анализ ИК спектров полученных углеродных плёнок показал наличие полос поглощения при 1428, 1184 см<sup>-1</sup>, обусловленных колебаниями свободных молекул  $C_{60}$ . Что касается органических материалов, то принадлежность к классу амид I и амид II определяется последовательностью пиков: 1729 см<sup>-1</sup>; 1682 см<sup>-1</sup> и

1615 см<sup>-1</sup>. Стоит отметить, что амид I связан с валентным колебанием C=O, тогда как амид II деформационным колебанием N–H и валентным N–C=O. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в процессе получения тонких плёнок методом жидкой химии не происходит химического взаимодействия между компонентами и молекулы исследуемых соединений присутствуют в полученных образцах.

4. Для достоверной оценки электрофизических свойств исследуемых материалов были предложены методики и измерительные схемы, основой которых являлись стандартизированные и поверенные приборы.
### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЁВ И ПОСТРОЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ, ОРГАНИЧЕСКИХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

B исследований главе приведены результаты экспериментальных электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств углеродных, органических и металлоорганических материалов по разработанным методикам, анализируются оптические и люминесцентные свойства исследуемых материалов, и обсуждаются результаты исследований как собственных проводящих свойств углеродных, органических и металлоорганических материалов, так и барьерных органо-углеродных гетероструктур. Также, в главе анализируются результаты исследований температурных зависимостей проводимости новых металлоорганических цинковых комплексов и даётся оценка полученных данных, дальнейших разработок перспектив оригинальных С точки зрения полупроводниковых устройств.

## 3.1 Результаты исследований оптических характеристик исходных полупроводниковых структур

Измерение оптических спектров поглощения позволяет оценить зависимость показателя коэффициента поглощения исследуемого вещества от длины волны. С помощью данной зависимости можно определить оптическую ширину запрещённой зоны полупроводника по краю оптического поглощения (см. главу 4.1.).

При исследовании оптических характеристик, методика которого описана в главе 2.5.1, в качестве реперной точки использовалось чистое стекло, кривая спектра поглощения которого отображена на графике (рисунок 3.1, а). Измерения проводились при помощи спектрофотометра GBC Cintra 4040. Проанализировав графики, можно заметить, что наибольшим коэффициентом поглощения обладает пленка фуллерена, полученная из раствора в толуоле. Максимум поглощения – 0.27

у.е. приходится на диапазон длин волн 330-500 нм и сопровождается дальнейшим спадом до ближнего инфракрасного спектрального диапазона. Эта особенность прослеживается для всех вариаций фуллереновых плёнок. Второй по величине поглощающих свойств выступает фуллерен в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, с коэффициентом в максимуме – 0.175 у.е. Последующие три вариации фуллерена практически идентичны друг другу, с коэффициентами поглощения в пике: для бензола – 0.14 у.е.; для хлороформа -0.12 у.е. и тетрахлорметана -0.125 у.е. (рисунок 3.1, а). Говоря о различии характеристик чистого покровного стекла и углеродных структур, стоит отметь наличие значительного пика у подложки при длине волны 300 нм, который отсутствует у исследуемых плёнок. Также стоит подчеркнуть линейность коэффициента поглощения стекла на участке 350-850 нм, что не наблюдается у фуллерена [106]. Таким образом, кривые поглощения всех типов фуллереновых плёнок в оптическом диапазоне характеризуются максимумом при диапазоне длин волн 330-500 нм. Наибольшим поглощением 0.27 у.е. обладает осаждённая при использовании толуола. плёнка фуллерена, Наименьшие поглощающие свойства присущи фуллерену в хлороформе, с коэффициентом поглощения – 0.12 у.е.



Рисунок 3.1 – Спектры поглощения и прохождения оптического диапазона плёнок фуллерена C<sub>60</sub> (а) и фуллеренсодержащего материала FCM (б) в зависимости от типа растворителя: 1) толуол; 2) бензол; 3) дихлорметан; 4) хлороформ; 5) тетрахлорметан; 6) стеклянная подложка

На рисунке 3.1, б представлены оптические спектры коэффициента пропускания исследуемых плёнок на основе FCM в диапазоне 500–900 нм. В данном случае наибольшим коэффициентом пропускания (0.95) обладает плёнка фуллеренсодержащего материала, осаждённая с применением хлороформа. В свою очередь, наименьший средний коэффициент пропускания отмечен у образца FCM+тетрахлорметан (порядка 0.76). Все характеристики не содержат каких-либо значительных экстремумов.

Спектральный анализ органического материала 4-метилфенилгидразона Nизоамилизатина (IMPH) в видимом диапазоне (400-900 нм) проводился при ИСП-51 призменного монохроматора галогеновой лампой. помоши с с соответствующими фильтрами после нормировки на линии водорода. Нормированные на спектры исходных подложек зависимости интенсивностей прошедшего (T) и отраженного (R) сигналов имели не менее  $1.5 \cdot 10^3$  точек при длительности поворота призмы не менее 30 минут (рисунок 3.2) [20]. Исследование оптических спектров видимого диапазона показало наличие резких минимумов в спектрах поглощения (890 и 880 нм), а также общего спада энергии в интервале 500 - 420 нм для пленок IMPH [21].



Рисунок 3.2 – (а) Оптические спектры пропускания (1) и отражения (2) тонкой пленки IMPH в диапазоне 406 – 909 нм; (б) Оптические спектры поглощения пленок изатинов: 1 — IβA, 2 — PHI, 3 — PHBI, 4 — PHFI

Для определения оптических характеристик, коэффициентов прохождения, отражения и поглощения, в видимом диапазоне органических материалов (ІβА, РНІ, РНГІ, РНВІ) применялся спектрофотометр GBC Cintra 4040. Кривые поглощения характеризовались двумя максимумами – на отрезке длин волн 250-350 нм и 350-450 нм. При увеличении длины волны, начиная от зеленого 550 нм и ДО красного спектрального диапазона, прослеживалось общее падение коэффициента поглощения, спектральные зависимости носили линейный характер. Общей тенденцией при усложнении молекулярной единицы от IBA до PHFI является увеличение интенсивности пиков поглощения. Так, например, резкое возрастание поглощения до 89 %, при добавлении фтора, наблюдается в диапазоне 270–280 нм (рисунок 3.2, б) [5].

Анализ спектров поглощения показал наличие сдвоенного пика на отрезке длин волн 320-350 нм для органического лиганда (рисунок 3.3). Ярко выраженным пиком поглощения на отрезке 300-320 нм обладали образцы PMFP. При дальнейшем увеличении длин волн, начиная с синего 440 нм и до красного спектрального диапазона, прослеживалось общее падение коэффициента поглощения, спектральные зависимости носили линейный характер.



Рисунок 3.3 – Оптические спектры поглощения металлоорганических плёнок, где 1 – органический лиганд, 2 – PMFP

Спектры поглощения в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области исходных лигандов HL1-HL7, и соответствующих 7-ми вариациям цинковых комплексов PBAL (см. глава 1.2.2) записывали при комнатной температуре в CH<sub>3</sub>CN (10<sup>-4</sup> M). Спектры поглощения этих комплексов Zn демонстрируют одну отчетливую полосу поглощения в диапазоне от 260 до 500 нм, относящуюся к  $\pi - \pi^*$  - переходам ароматических частей и 399-424 нм, относящуюся к металл центрированным внутрилигандным переходам  $\pi - \pi^* C = N$  азометиновых фрагментов (рисунок 3.4). тенденция 1-7 согласуется с электронодонорной Наблюдаемая для  $\lambda_{abs}$ способностью заместителей соответствующих лигандов. Электрондонорный/акцепторный эффект изменил разницу энергий между НОМО и LUMO, что привело к смещению  $\lambda_{abs}$  в красный или синий цвет. Комплексы Zn в кристаллическом состоянии демонстрируют излучение с легко модулируемой/настраиваемой интенсивностью и эмиссией



Рисунок 3.4 – Ультрафиолетовые и видимые спектры поглощения HL1-HL7 (а) и соответствующих цинковых комплексов №1-№7 (б) в CH<sub>3</sub>CN при комнатной температуре

#### 3.2 Результаты исследований люминесцентных свойств органических и металлоорганических структур

Исследование люминесцентных свойств новых органических материалов и металлоорганических соединений является важным с точки зрения дальнейших перспектив технического применения данных материалов в качестве компонент для оригинальных полупроводниковых приборов. Результаты исследований спектров люминесценции исходных порошковых материалов получены при помощи спектрофлуориметра «FluoroMax-4» (HORIBA). Результаты исследований люминесцентных свойств исследуемых тонких плёнок получены при помощи спектрофлуориметра Флюорат – 02 – Панорама (см. главу 2.5.2).

Исходные органические плёнки Hydrazone (3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он) и IMPH (4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина) не обладали характерными люминесцентными свойствами, в отличие от ІβА (Изатин-β-анил С<sub>14</sub>Н<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O), PHI (фенилгидразон изатина С<sub>14</sub>Н<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O), PHBI (фенилгидразон 5бромизатина  $C_{14}H_{10}BrN_{3}O$ ) и PHFI (фенилгидразон 5-фторизатина  $C_{14}H_{10}FN_{3}O$ ). Люминесцентные свойства изатинов исследовались на максимумах возбуждения, которые соответствовали ближнему ультрафиолетовому спектральному диапазону: IBA — 365 нм; PHI — 360 нм; PHBI — 350 нм; PHFI — 360 нм, тогда как, экстремумы люминесценции лежали в диапазоне 450-610 нм (рисунок 3.5). Стоит отметить, что частотное смещение и изменение амплитуд двух характерных пиков люминесценции на 450-480 и 520-600 нм при правке химической структуры, показали возможность управления спектром переизлучения исходного изатин-β-анила [5]. Исходная молекулярная основа ІβА (рисунок 3.5, кривая 1) характеризуется двумя максимумами – первый, относительно узкий пик в синезеленом диапазоне 480-495 нм, второй, более широкий, в длинноволновой части 520-600 нм. Пленка, структурно-усложненная связью NH (рисунок 3.5, кривая 2), имела пик, смещённый в сине-зеленую спектральную область 490-540 нм. Допирование фенилгидразон изатина атомами брома (рисунок 3.5, кривая 3) и фтора (рисунок 3.5, кривая 4) возвращали первоначальную форму спектров

люминесценции, а также смещали длинноволновой пик обратно ~ 580 нм, с максимальным значением у PHFI плёнок. Отдельно стоит отметить появление узкополосного коротковолнового пика модификации PHBI в сине-зеленом диапазоне (450–480 нм).



Рисунок 3.5 – Интенсивность спектров люминисценции плёнок изатинов: 1 — ІβA, 2 — PHI, 3 — PHBI, 4 — PHFI

Для выявления оптимального максимума возбуждающего излучения была задействована стандартная методика импульсного возбуждения, при которой производилось многократное облучение рабочих слоев органических пленочных структур. Учитывая параметры максимумов возбуждения, измерялись спектры люминесценции. Экстремумы спектра люминесценции плёнок PMFP были зафиксированы в диапазоне 390-400 нм, в отличие от исходного органического лиганда, где максимумы спектров люминесценции не зафиксированы вовсе (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Интенсивность спектров люминесценции (a), оптические спектры поглощения (b) металлоорганических плёнок, где 1 – PMFP, 2 – органический лиганд

Анализ люминесцентных свойств исходного порошкового лиганда и синтезированного PMFP показал, что для органического лиганда пик возбуждения был равен 360 нм (рисунок 3.7, а). Методика расчёта квантового выхода люминесценции для твердых образцов, а именно, значения энергий триплетных уровней соответствующих материалов описана в главе 2.5.2. Максимум спектра люминесценции для лиганда составил 415 - 445 нм. Говоря о металлоорганическом соединении PMFP, пик возбуждения аналогичен лиганду - 360 нм. Для цинкового комплекса PMFP максимум спектра люминесценции наблюдался в диапазоне 400 - 420 нм (рисунок 3.7, б). Изменение химического состава лиганда посредством добавления атома цинка в структурную формулу, позволило существенно увеличить квантовую эффективность с 0.25 % до 11.07%. Полученное органическое соединение продемонстрировало синее излучение в диапазоне длин волн с максимумом 429 нм.



Рисунок 3.7 – Интенсивность спектров возбуждения и люминесценции твердотельных материалов лиганда (а) и цинкового комплекса PMFP (б)

Люминесцентные свойства комплексов PBAL №1-№7 и соответствующих лигандов исследовались в твёрдом состоянии при комнатной температуре [6]. Полученные данные приведены в таблице 3.1. Все комплексы в твердом состоянии демонстрировали сильную эмиссию в виде широкой полосы с максимумом в диапазоне от 474 нм до 577 нм (рисунок 3.8), которые можно отнести к лигандам центрированных  $\pi^*$ – $\pi$  переходов.

Известно. депротонирование что органических лигандов И комплексообразование с ионами цинка значительно уменьшают энергетический зазор между НОМО и LUMO. Следовательно, в фотолюминесцентных спектрах комплексов цинка (PBAL) должен наблюдаться батохромный сдвиг максимума эмиссии относительно спектров исходных лигандов. Однако, анализ экспериментальных данных выявил обратный эффект. Причина наблюдаемого явления связана с таутомерными переходами при координации. Согласно предыдущим исследованиям, в твердом состоянии свободные лиганды существуют имин-ольной в таутомерной форме А имин-ол с большей степенью конъюгации, чем в координированной форме В имин-ол [135].

Квантовые выходы (QY) всех комплексов определены абсолютным методом при 298 К (таблица 3.1). Было установлено, что квантовые выходы комплексов находятся в диапазоне 3.1–49.2%, что делает их перспективными в качестве излучающих материалов в люминесцентных устройствах.

81

|     | Поглощение<br>λ <sub>max</sub> (nm) | Эмиссия<br>λ <sub>max</sub> (нм) | Квантовый<br>выход,<br>% | Время<br>жизни, нс | СІЕ<br>координаты |
|-----|-------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------|
| HL1 | 329                                 | 592                              | 2.1                      | 4.1                |                   |
| 1   | 338                                 | 474                              | 23.6                     | 12.8               | 0.175;0.209       |
| HL2 | 333                                 | 604                              | 1.81                     | 4.5                |                   |
| 2   | 340                                 | 533                              | 11.2                     | 9.0                | 0.348;0.530       |
| HL3 | 326                                 | 580                              | 1.2                      | 4.3                |                   |
| 3   | 335                                 | 495, 508                         | 21.1                     | 9.5                | 0.240;0.378       |
| HL4 | 337                                 | 601                              | 2.2                      | 5.1                |                   |
| 4   | 346, 358                            | 470, 523                         | 49.2                     | 10.8               | 0.200;0.304       |
| HL5 | 338                                 | 598                              | 1.6                      | 4.8                |                   |
| 5   | 347                                 | 490                              | 30.9                     | 10.2               | 0.204;0.297       |
| HL6 | 383                                 | 615                              | 1.3                      | 4.0                |                   |
| 6   | 390                                 | 515                              | 12.2                     | 7.8                | 0.284;0.645       |
| HL7 | 285, 377                            | 621                              | 0.4                      | 4.1                |                   |
| 7   | 372                                 | 577                              | 3.1                      | 6.5                | 0.485;0.505       |

Таблица 3.1 Данные оптических спектров и фотолюминесценции для целевых лигандов и комплексов PBAL в твердом состоянии.

В частности, самые высокие квантовые выходы были обнаружены для соединения №4. Очевидно, что центры цинка в комплексах играют важную роль в усилении лиганд-центрированного флуоресцентного излучения. Хелатирование лиганда с металлическим центром могло бы увеличить жесткость лиганда и уменьшить потерю энергии из-за теплового колебательного перехода. Кривые затухания люминесценции металлоорганических соединений измеряли при оптимальных длинах волн возбуждения в твердом состоянии при 298 К. Подробные данные приведены в таблице 3.1. Также примечательно, что время жизни образца №1 ( $\tau = 12.8$  нс) в 1.9 раза больше, чем у комплекса №7 ( $\tau = 6.5$  нс) в твердом состоянии [6].



Рисунок 3.8 – Нормированные спектры люминесценции цинковых комплексов PBAL в твердом состоянии

Другим интересным результатом является возможность настраивать ФЛ комплексов для получения заметных различий при максимальной длине волны излучения путем изменения группы R (см. главу 2.1.3. таблица 2.1.). Нормированные спектры ФЛ, для твердых образцов 7-ми цинковых комплексов, покрывают практически весь видимый спектр. Комплекс №1 с незамещенным лигандом в твердом состоянии демонстрирует голубую люминесценцию (CIE 0.175; 0.209), что делает его перспективным материалом для изготовления OLEDустройств. Эмиссия комплексов с замещенными лигандами смещена в красную область, по сравнению с эмиссией №1. Наибольшее смещение в красную область было обнаружено для комплекса №7, содержащего заместитель NO<sub>2</sub> с оранжевой эмиссией (СІЕ 0.485; 0.505). Эти данные демонстрируют легкость, с которой спектр излучения этого класса комплексов цинка может быть настроен путем относительно незначительных периферических изменений в структуре лиганда. Однако, важным аспектом, с точки зрения применения, является то, что такая настройка не должна оказывать сильного отрицательного воздействия на квантовый выход излучения. Изменение заместителей на лиганде имеет

относительно незначительный эффект, за исключением комплекса №7, который показывает высокое снижение квантового выхода излучения [6].

Подводя итог, можно отметить, что семь новых комплексов цинка PBAL на основе соответствующих лигандов и новое металлоорганическое соединение PMFP, на основе основания Шиффа, демонстрируют явно выраженную флуоресценцию (квантовые выходы комплексов находятся в диапазоне 3.1–49.2% при времени жизни от 6.5 до 12.8 нс) в твердом состоянии. Данные физические параметры делают их перспективными в качестве излучающих материалов в люминесцентных устройствах и могут быть рекомендованы при разработке оригинальных электролюминесцентных диодов.

# 3.3 Результаты исследований электрофизических свойств исследуемых полупроводниковых структур

Одним из основных параметров полупроводниковых материалов, используемых в электронике, является их проводимость. Исходя из этого, в данной подглаве были рассмотрены проводящие свойства полученных тонкоплёночных композитных структур с целью дальнейшего определения доминирующих механизмов проводимости в этих структурах.

#### 3.3.1 Проводящие свойства углеродных материалов

Электрофизические свойства фуллереновых плёнок, осаждённых С использованием пяти типов растворителей, исследовались последовательно при помощи методик, описанных в главе 2.5.3. Формирование рабочих образцов из  $C_{60}$ материала исходного порошкового осуществлялось методом центрифугирования (см. главу 2.3.1). В качестве растворителей применялись ароматические: толуол ( $C_6H_5CH_3$ ); бензол ( $C_6H_6$ ) и неароматические: дихлорметан (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); хлороформ (CHCl<sub>3</sub>) и тетрахлорметан (CCl<sub>4</sub>). Концентрация исходного вещества в растворе составила 0.5 мг/мл. После тщательного перемешивания и

выдержки (не менее 48 ч при комнатной температуре), полученные суспензии наносились на диэлектрические и проводящие подложки, при объёме последнего – 1 мл. Для оценки проводящих свойств, углеродные материалы были сформированы в виде «сэндвич» структуры Al-C<sub>60</sub>-ITO (вставка рисунок 3.9). Используемые в качестве контактной группы оксид индия олова (ITO) и алюминий (Al), были получены методом вакуумного напыления. При этом, ITO напылялся на стеклянные подложки, а Al на ситалл. Удельное сопротивление проводящих слоев (Al и ITO) не превышало 20  $\Omega$ /sq, при геометрических параметрах 10×10 мм [111].

Первичное исследование кинетики заряда полученных углеродных плёнок осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик. Общий вид всех вольт-амперных характеристик для типов пленок  $C_{60}$ нелинеен, несимметричен и аналогичен характеристике диода. Для фуллерена, осаждённого при помощи бензола, вольт-амперная характеристика нелинейна и слабо симметрична при прямых токах 167 нА и обратных 30 нА. Используя толуол, токи, протекающие в плёнке, составили 19.2 нА для прямой ветви и 0.189 нА для обратной. Говоря о неароматических растворителях: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; CHCl<sub>3</sub> и CCl<sub>4</sub>, предельные значения токов в прямой ветви составили 0.92 нА, 141 нА и 1.75 нА соответственно, обратные токи в этом случае составили 0.176 нА, 5.23 нА и 0.4 нА.

Анализируя полученные экспериментальные данные, стоит отметить наличие светочувствительности у двух из пяти вариаций плёнок фуллерена (рисунок 3.9), при облучении последнего электромагнитной волной при помощи светодиодной матрицы (см главу 2.5.3). В частности, увеличение кинетики заряда при облучении прослеживается у образцов, осаждённых посредством дихлорметана (увеличение в 3.8 раза) и тетрахлорметана (увеличение при облучении в 4.5 раз).



Рисунок 3.9 – Вольт-амперные характеристики пленок фуллерена (а), где: 1 - световая  $C_{60}$  в CCl<sub>4</sub>; 2 - световая  $C_{60}$  в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 3 - темновая  $C_{60}$  в CCl<sub>4</sub>; 4 - темновая  $C_{$ 

Зависимости ВАХ  $C_{60}$ , полученные при использовании в качестве растворителя толуола, бензола и хлороформа, носят нелинейный характер и не меняются при внешнем воздействии. Анализ вольт-амперных характеристик и морфологии поверхности позволил установить корреляционную связь, которая показала, что именно растворители CCl<sub>4</sub> и CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, позволяющие сформировать более сплошную плёнку, обеспечивают гальваническую связь между отдельными центрами роста агломератов, составляющих основу органических плёнок [106].

Для исследования электрических параметров углеродных плёнок РСВМ, были сформированы аналогичные «сэндвич» структуры – Al-PCBM-ITO (вставка рисунок 3.10, б). Первичное исследование кинетики заряда плёнок РСВМ также осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик (BAX), но в более широком диапазоне от -5 до 5 В. Для РСВМ, осажденного при помощи толуола, вольт-амперная характеристика нелинейная и несимметричная при прямых токах 8 пА и обратных 2.6 пА (рисунок 3.10, а). Используя дихлорметан, токи, протекающие в плёнке, составили 1.3 пА для прямой ветви и 0.7 пА для

86

обратной ветви (рисунок 3.10, а). Для образцов: CHCl<sub>3</sub>; CCl<sub>4</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> предельные значения токов в прямой ветви составили 3.5 нА, 5 пА, 4.8 пА соответственно, обратные токи составили 0.4 нА, 9 пА, 7 пА.

Стоит отметить наличие светочувствительности у трёх из пяти типов образцов, при облучении последнего электромагнитной волной оптического диапазона (рисунок 3.10, а и б). Наибольшее увеличение кинетики заряда при облучении при помощи светодиодной матрицы (см главу 2.5.3) зафиксировано у плёнок, осаждённых при помощи толуола (увеличение в 8.8 раз) и дихлорметана (увеличение в 8.5 раз). Наименьшее увеличение зафиксировано у РСВМ в хлороформе (увеличение в 5.8 раз). Установление корреляционной зависимости между ВАХ и морфологией поверхности полученных плёнок, аналогично плёнкам С<sub>60</sub>, позволяет сделать вывод об образовании более однородной плёнки при помощи осаждении при дихлорметана, тетрахлорметана и толуола, что свидетельствует об образовании гальванической связи между отдельными центрами роста агломератов.



Рисунок 3.10 – (а) Вольт-амперные характеристики РСВМ, где: 1 – световая РСВМ в толуоле; 2 – световая РСВМ в дихлорметане; 3 – темновая РСВМ в толуоле; 4 – РСВМ в дихлорметане. (б) Вольт-амперные характеристики РСВМ в хлороформе, где: 1 – световая; 2 – темновая

Электрофизические характеристики плёнок водорастворимого фуллерена (FWS) исследовались последовательно, при помощи анализатора полупроводников

Keysight B1500A. Чистый водорастворимый фуллерен (ITO-FWS-Al) был представлен в виде «сэндвича». Измерения проводимости плёночных структур проводились не менее 10 раз, с дальнейшим усреднением. Первичное исследование кинетики заряда осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик (рисунок 3.11).



Рисунок 3.11 – Вольт-амперные характеристики структуры ITO-FWS-Al, при концентрациях фуллерена: 1) 0.15 мг/см<sup>2</sup>; 2) 0.3 мг/см<sup>2</sup>; 3) 0.45 мг/см<sup>2</sup>

С целью определения оптимальной концентрации водорастворимого фуллерена, в системе ITO-FWS-Al, было подготовлено 3 серии образцов с объёмами 0.3, 0.6 и 0.9 мл. Общий вид вольт-амперной характеристики нелинейный (рисунок 3.11), для концентрации фуллерена 0.9 мл он аналогичен характеристике диода с прямыми токами  $1.1 \cdot 10^{-7}$  A и обратными  $1.36 \cdot 10^{-9}$  A. Для FWS, объём которого составлял 0.6 мл, характеристика линейна и симметрична, с токовыми параметрами в прямой и обратной ветви –  $1 \cdot 10^{-4}$  A. Наименьшими проводящими свойствами обладала пленка фуллерена с объемом 0.3 мл, характеристика несимметрична при прямых токах  $4.1 \cdot 10^{-9}$  A и обратных  $1 \cdot 10^{-9}$  A [124].

# 3.3.2 Проводящие свойства органических и металлоорганических материалов

Низкочастотная проводимость и резистивность органических соединений исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A. В качестве объектов взаимодействия использовались четыре модификации Молекулярной изатин-β-анил органического вещества. основой выступал С<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (IβA), в дальнейшем это соединение было модифицировано посредством добавления группы NH - фенилгидразон изатина С<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (PHI). Замещение атома водорода в ароматическом кольце PHI атомами брома и фтора позволило получить молекулярные органические соединения: фенилгидразон 5-бромизатина  $C_{14}H_{10}BrN_{3}O$  (PHBI) и фенилгидразон 5-фторизатина  $C_{14}H_{10}FN_{3}O$  (PHFI).

Общим свойством механизма проводимости для исследуемых молекулярных структур является его нелинейность, возрастающая с увеличением напряжения. При этом, стационарная проводимость для исходного соединения ІβА лежит в пределах  $1.13 \cdot 10^{-7}$  См. Для соединения РНІ, проводимость составила  $3.02 \cdot 10^{-6}$  См, что вероятнее всего связано с внедрением связи NH в структуру ІβА. Добавление в молекулярный состав РНІ атомов Br и F более чем на порядок, уменьшило проводящие свойства пленочных структур (рисунок 3.12). Так, проводимость РНВІ составила  $3.59 \cdot 10^{-7}$  См, а проводимость РНFI  $6.35 \cdot 10^{-8}$  См [5].

Наличие максимума частотно-зависимой проводимости свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда в органических пленках. Этот механизм наблюдался при воздействии поля, с частотой до единиц мегагерц [136, 137]. В свою очередь, при увеличении частоты, на процесс поглощения материалом электромагнитной волны влияли дипольные структуры, образованные поляризацией как отдельных атомных цепочек, так и молекулами в целом [138, 139], которые практически не зависели от добавления атомов брома и фтора (рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 – Проводимость (G) при различных частотах, исследуемых органических материалов: 1) IβA; 2) PHI; 3) PHBI; 4) PHFI

Для исследования проводящих свойств металлоорганических цинковых комплексов были подготовлены плёнки тонкие методом полива ИЗ соответствующих растворов при концентрации 2 мг/мл. В качестве растворителя был использован хлороформ (CHCl<sub>3</sub>). После тщательного перемешивания и выдержки (не менее 48 ч при 293 К), полученные суспензии наносились на Al и ITO (оксид индия-олова), при объёме последних 1 мл. Это обусловлено тем, что работа выхода электрона у ITO сравнима с полимерами, что обеспечивает омический контакт с органическим слоем, тогда как, Al образует выпрямляющий барьер из-за более низкой работы выхода [140]. Контактная группа была получена методом магнетронного напыления. Удельное сопротивление ITO составляло 16–18  $\Omega/sq$ , алюминий имел удельное сопротивление 20  $\Omega$ /sq. Геометрические параметры обоих составляющих контактных групп, Al и ITO, составляли 10×10 мм. Исследование электрических характеристик проводилось с использованием анализатора полупроводниковых приборов Keysight B1500 в экранирующей камере (схематическое представление клетки Фарадея изображено на рисунке 3.18, а). При этом, максимальные напряжения по амплитуде не превышали ± 5В и с ограничением по току до 100 мА.

Из всех вышеупомянутых модификаций цинковых комплексов PBAL только: №2; №7; №4; №6 (см. главу 2.1.3. таблица 2.1.) показали наличие диодных характеристик, значения обратных токов составили: 178 нА; 3.25 нА; 94.5 нА; 0.048 нА; а прямых токов: 8.35 мкА; 1.31 мкА; 5.63 мкА; 0.013 мкА соответственно. При этом, максимальное отношение прямого тока к обратному прослеживалось у образца №7 и составило 404 раз (рисунок 3.13, а). Минимальное изменение тока было зафиксировано у образца №2 – 46 раз. Вольт-амперные характеристики органических материалов №5 и №3 имели симметричный вид.

Основными параметрами, определяющими производительность диодов, последовательное сопротивление (Rs) и шунтовое сопротивление являются – (Rsh). В идеальном случае последовательное сопротивление должно быть равным нулю, а сопротивление шунта порядка  $10^9 \Omega$  [141]. Поэтому, для каждой из четырёх вариаций структур, имеющих диодные характеристики, были построены логарифмические зависимости приращения напряжения к приращению тока (dV/dI) (рисунок 3.13, б), из которых были определены рабочие значения Rs и Rsh. Отметим, что при возрастании напряжения смещения, сопротивление приближалось к постоянному значению Rs. При обратном напряжении смещения, сопротивление Rsh вело себя аналогичным образом, из чего и были получены параметры последовательного и шунтового сопротивления (таблица 3.2).



Рисунок 3.13 – Вольт-амперные характеристики (а), зависимость сопротивления от напряжения смещения структуры / A1 / Zncomplex / ITO (б)

Для оценки экспоненциального увеличения прямого тока с приложенным напряжением и медленного изменения обратного тока полученных вольтамперных характеристик I-V (рисунок 3.13, а), «сэндвич» структуры (ITO / PBAL / Al) были перестроены в логарифмический масштаб (рисунок 3.14), которые наглядно показывают типичные диодные зависимости типа приборов Шоттки [6].



Рисунок 3.14 – Логарифмические вольт-амперные характеристики шести вариаций цинкового комплекса

Исследование электрических характеристик тонкопленочных «сэндвич» структур показало изменение шунтирующего сопротивления Rsh в достаточно широком диапазоне от 0.04 до 145 Т $\Omega$ , при этом высота потенциального барьера менялась от 0.85 до 1.07 эВ (см. таблицу 4.1).

| Diode    | Series resistance<br>Rs (MΩ) | Shunt resistance<br>Rsh (TΩ) |
|----------|------------------------------|------------------------------|
| Al/2/ITO | 0.62                         | 0.08                         |
| Al/4/ITO | 0.2                          | 0.04                         |
| Al/6/ITO | 48.9                         | 145                          |
| Al/7/ITO | 3.98                         | 1.76                         |

Таблица 3.2 – Диодные параметры «сэндвич» структуры ITO / PBAL / Al

Максимальное отношение прямого тока к обратному прослеживалось у образца №7 и составило 404 раз, а минимальное у образца №2 – 46 раз. Вольтамперные характеристики органических материалов №5 и №3 имели симметричный вид (см. главу 2.1.3. таблица 2.1.). При этом, показано, что практически все механизмы проводимости, присущие классическим диодам, наблюдались в барьерных структурах ITO / PBAL / Al [6].

## 3.3.3 Температурные зависимости проводимости металлоорганических материалов

Для анализа механизмов проводимости и оценки энергии активации полученных тонкоплёночных структур, было проведено исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик новых цинковых комплексов с точки зрения перспектив использования этих соединений в качестве полупроводниковых материалов.

Для исследования вольт-амперных характеристик В температурном диапазоне (BAXT), металлоорганические плёнки были сформированы в виде «сэндвич» структуры – ITO-Цинковый комплекс (PMFP или PBAL)-Al. Измерение температурных зависимостей было реализовано при помощи специализированной сборке камеры, основанной на элементов Пельтье (см. главу 2.5.4.). Температурный диапазон составлял от 270 до 330 К. Согласно теории барьера Шоттки, работа выхода металла должна быть меньше, чем у полупроводника ртипа для образования выпрямляющего барьера на границе раздела. Как правило, работа выхода ITO сравнима с органическим полимером, в то время как Al образует выпрямляющий контакт из-за более низкой работы выхода. Добавление атома цинка в исходную органическую структуру лиганда позволило изменить вид вольтамперных характеристик в температурном диапазоне (BAXT), которые проявляют экспоненциальный характер (рисунок 3.15), вид которой, как правило, указывает на механизм проводимости по типу эмиссии Шоттки [142, 143] и описывается уравнением (3.1):

$$J = A * T^{2} \exp\left\{\frac{-q\left[\varphi_{b} - \sqrt{qE/(4\pi\varepsilon_{r}\varepsilon_{0})}\right]}{kT}\right\},$$
(3.1)

где: J – плотность тока;  $A^*$  – эффективная константа Ричардсона (m – эффективная масса носителей заряда; h – постоянная Планка); T – абсолютная температура; q – заряд электрона;  $\varphi_b$  – высота барьера Шоттки; E – напряженность электрического поля;  $\varepsilon_r$  – динамическая диэлектрическая проницаемость;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная; k – константа Больцмана. При этом, эффективная константа Ричардсона  $A^*$ :

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3, \qquad (3.2)$$



Из рисунка 3.15 также видно, что нагрев образцов при снятии ВАХ приводит к увеличению плотности тока во всём диапазоне прикладываемых напряжений, что может быть связано с тепловым возбуждением носителей заряда. Для определения механизма проводимости, описываемого эмиссией Шоттки, ВАХТ строятся в координатах  $\ln J(\sqrt{E})$  (координаты Шоттки) [144], из которых видно, что наклон линейных аппроксимаций ВАХТ меняется в зависимости от температуры (рисунок 3.16).



Рисунок 3.16 – ВАХТ (а) РМFР, (б) РВАL в координатах Шоттки Исходя из значений угла наклона линейных аппроксимаций, в координатах Шоттки (рисунок 3.16) можно вычислить значение динамической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_r$  [145], воспользовавшись уравнением (3.3):

$$\varepsilon_r = \frac{q^3}{4\pi\varepsilon_0 b^2 k^2 T^2},\tag{3.3}$$

где *b* – тангенс угла наклона линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Шоттки. Для оценки влияния нагрева на увеличение тока в образцах органических плёночных структур за счёт возбуждения носителей в зоне проводимости, ВАХТ могут быть рассмотрены в рамках теории термоэлектронной эмиссии. Тогда ток, обусловленный тепловым возбуждением носителей заряда, будет описываться выражением [146] (3.4):

$$J = A * T^{2} \exp\left(\frac{-E_{a}}{kT}\right),$$
(3.4)

где <sub>*E<sub>a</sub>* – энергия активации носителей заряда. Прологарифмировав (3.4), получим (3.5):</sub>

$$\ln J = \ln(A^*T^2) - \frac{E_a}{kT},$$
(3.5)

Координаты ln *J* и <sub>(*kT*)<sup>-1</sup></sub> носят название координат Аррениуса (рисунок 3.17) [147]. Наклон линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Аррениуса дает значение энергии активации носителей заряда.

95



Рисунок 3.17 – (a) BAXT PMFP, (б) BAXT PBAL в координатах Аррениуса

При построении ВАХТ в координатах Аррениуса  $\ln J$  и  $(kT)^{-1}$  (рисунок 3.17), наклон линейных аппроксимаций дает значение энергии активации носителей заряда, что по сути является эффективной высотой барьера Шоттки [148] и описывается уравнением (3.6):

$$E_a = q\varphi_b - \sqrt{q^3 E / (4\pi\varepsilon_r \varepsilon_0)} , \qquad (3.6)$$

Уравнение Аррениуса также можно представить аналитически, согласно формуле [149] (3.7):

$$E_a = \frac{2kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\Sigma_2}{\Sigma_1},$$
(3.7)

где:  $T_1$ ,  $T_2$  – начальная и конечная температуры соответственно;  $\sum_I$  и  $\sum_2$  – начальная и конечная электропроводности.

В свою очередь, проводимость (3.8) рассчитывалась, исходя из обратной пропорциональности сопротивлению *R*:

$$\Sigma = \frac{1}{R} \,. \tag{3.8}$$

Для достижения большей точности, в подсчёте энергии активации на усреднённых температурных зависимостях выбирались крайние точки  $(T_1, \sum_l), (T_{2,l}, \sum_l)$ .

96

Среднее значение энергии активации, вычисленное из линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Аррениуса, составляет: 0.88 эВ – для РМFР; 0.65 эВ – для РВАL №2.

## 3.3.4 N-образные вольт-амперные характеристики металлоорганических соединений

Отдельно стоит отметить исследование N-образных вольт-амперных характеристик металлоорганических соединений PBAL. Формирование пленочных структур также осуществлялось методом полива из соответствующих растворов, изготовленных из исходных твердотельных соединений цинковых комплексов (Zn complex). В качестве растворителя был использован хлороформ (CHCl<sub>3</sub>), при концентрации исходного вещества в растворе 2 мг/мл. Для исследования электрофизических параметров, цинковые соединения того же объема наносились на проводящие подложки - оксид индия олова (ITO) и алюминий (Al), полученные методом вакуумного напыления, с последующим формированием "сэндвич" структуры ITO-Zn complex-Al. Использование в качестве контактной группы тонкопленочного алюминия и оксида индия олова обусловлено тем, что работа выхода электрона у ITO сравнима с полимерами, что обеспечивает омический контакт с органическим слоем, тогда как Al образует выпрямляющий барьер из-за более низкой работы выхода.

Общий вид вольт-амперных характеристик для цинковых комплексов  $Zn(L1)_2 - N \ge 1(C_{48}H_{42}N_6O_2Zn)$  и  $Zn(L5)_2 - N \ge 5$  ( $C_{54}H_{54}N_6O_2Zn$ ) (см. таблицу 2.1.) аналогичен и представляет собой N-образную BAX (рисунок 3.18, б). Пленка  $Zn(L1)_2$ , в системе ITO-  $Zn(L1)_2$  -Al, достигала пика при напряжении  $U_{p1} = 0.88$  B, при этом ток пика  $I_{p1} = 15.1$  нА. Впадина вольт-амперной характеристики данной структуры достигалась при напряжении  $U_{t1} = 2.09$  B, значение тока впадины  $I_{t1} = 4.67$  нА. Напряжение на второй восходящей части BAX, при котором ток равен пиковому, равно 3.34 В. Говоря о проводящих свойствах цинкового комплекса  $Zn(L5)_2$ , в системе ITO-  $Zn(L5)_2$ -Al отметим, что вольт-амперная характеристика в

целом по току на порядок выше, чем в органическом соединении  $Zn(L1)_2$  (рисунок 3.18, б). Значения напряжения и тока пика комплекса  $Zn(L5)_2 U_{p2} = 0.95$  В и  $I_{p2} = 0.58$  мкА соответственно, напряжение впадины  $U_{t2} = 2.56$  В, при токах  $I_{t2} = 92.4$  нА. Напряжение на восходящей части характеристики равно 4.67 В, при условии равенства тока с параметрами пика.

Механизмы проводимости в органических структурах имеют множество трактовок [64, 150, 151]. Одним из наиболее приемлемых является прыжковая природа переноса носителей заряда по выделенным нитям. Так называемая перколяционная проводимость обуславливается отсутствием монокристалличности, которая присуща классическим полупроводникам. Исходя из этой концепции, отрицательную проводимость можно определить наличием встроенных заряженных ловушек, которые при достижении критического напряжения (U<sub>p</sub>), блокируют движение (прыжок) носителя. Вторичный рост тока достигался только лишь при напряжениях (U<sub>t</sub>), позволяющих увеличить энергию носителя, превосходящую встроенный потенциал [151].



Рисунок 3.18 – Сэндвич структура (а) и вольт-амперные характеристики (б) исследованных цинковых комплексов ZnL1<sub>2</sub> (1) и ZnL5<sub>2</sub> (2)

Таким образом, добавление тонкопленочных цинковых комплексов Zn(L1)<sub>2</sub> и Zn(L5)<sub>2</sub> в систему ITO-PBAL-A1 позволило получить уникальную полупроводниковую структуру. Благодаря простоте конструкции полученной полупроводниковой структуры с N-образной характеристикой, малой мощности, а

также возможности функционального интегрирования, уже сейчас можно говорить о перспективе её использования в различных узлах современной электронной аппаратуры.

#### 3.4. Исследование энергетических диаграмм HOMO-LUMO для металлорганических составляющих и гетеропереходов

Методика проведения исследований электрохимических свойств описана в подглаве 2.5.5. Оценка уровней НОМО и LUMO проводилась с использованием эмпирического соотношения:  $E_{LUMO} = [(E_{red} - E_{fero}) + 4.8)]$  эВ и  $E_{HOMO} = [(E_{ox} - E_{fero}) + 4.8)]$  эВ. Ферроцен использовался в качестве внешнего стандарта ( $E_{fero}$ = 0.69 В для PMFP) ( $E_{fero}$ = 0.93 В для PBAL №2). По результатам вольтамперограммы (рисунок 3.19), начальный потенциал восстановления ( $E_{red}$ ) и окисления ( $E_{ox}$ ) PMFP составлял -1.17 и 1.11 В, PBAL №2 составлял -0.92 и 1.15 В соответственно. Уровни энергии НОМО и LUMO для PMFP составляли -5.22 эВ, -2.94 эВ и -5.02 эВ, -2.95 эВ для PBAL соответственно (вставка рисунок 3.19), а электрохимическая ширина запрещенной зоны ( $Eg = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ) составляла 2.28 эВ и 2.07 эВ.



Рисунок 3.19 – Циклические BAX PMFP – (a), BAX PBAL  $N_{2}$  – (б)

#### 3.5 Результаты исследований проводящих свойств органо-углеродных гетероструктур

Помимо исследования собственных проводящих свойств углеродных, металлоорганических органических материалов, ланной В рамках И работы были исследованы электрофизические диссертационной И фотоэлектрические свойства органо-углеродных барьерных гетероструктур (см. главу 2.5.3). Для наглядного сравнительного анализа вначале были сняты токовые зависимости для плёнок фуллерена С<sub>60</sub>, полученного из раствора в тетрахлорметане и гидразона (Hydrazone) – в хлороформе. Для измерения объемных сопротивлений, в качестве контактной группы использовались алюминиевая подложка (Al) толщиной 120 нм и оксид индия-олова (ITO) (рисунок 3.20).

Алюминиевые подложки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл, характеризуются высокой однородностью, малой шероховатостью и удельным сопротивлением 40  $\Omega$ /sq. Подложки из оксида индия-олова обладали удельным сопротивлением 16–18  $\Omega$ /sq и прозрачностью не менее 82%, позволяющей оценить влияние излучения оптического диапазона на проводящие свойства исследуемых пленочных структур.



Рисунок 3.20 – Формирование "сэндвич" структуры

Для формирования гетероперехода, фуллерен C<sub>60</sub> был нанесен на алюминиевую подложку, гидразон – на стеклянную подложку с проводящим слоем

оксида индия-олова (рисунок 3.20). Стоит отметить, что нанесенный образец гидразона обладал хорошей адгезией.

На рисунке 3.21 представлены темновые и световые вольт-амперные характеристики фуллерена  $C_{60}$ , органического материала и гетероструктуры Al- $C_{60}$ -Hydrazone-ITO. Темновая вольт-амперная характеристика плёнок  $C_{60}$  (вставка рисунок 3.21) симметрична и нелинейна. При напряжении 15 В токи не превышали 0.38 нА. Сила тока при облучении  $C_{60}$  достигала 1.96 нА. Таким образом, полученные тонкопленочные структуры из чистого  $C_{60}$  обладали незначительной чувствительностью к излучению с увеличением по току до 5 раз. Функциональный слой чистого гидразона характеризуется проводимостью 2–4·10<sup>-7</sup> См и не имеет светочувствительности [10].



Рисунок 3.21 – Темновые (1) и световые (2) вольт-амперные характеристики гетероструктуры Al-C<sub>60</sub>-Hydrazone-ITO; вставка – темновые (3) и световые (4) вольт-амперные характеристики Hydrazone; темновые (5) и световые (6) вольт-амперные характеристики С<sub>60</sub>

Темновая вольт-амперная характеристика гетероструктуры Al-C<sub>60</sub>-Hydrazone-ITO симметрична и нелинейна, при напряжении 15 В токи не превышали 2.2 нА, тогда как, при облучении исследуемой структуры характеристика несимметрична, токи достигали 57 нА (рисунок 3.21). Добавление гидразона позволило значительно усилить оптоэлектронные свойства тонкопленочной структуры фуллерена C<sub>60</sub>, возрастание силы тока под действием оптического излучения увеличилось с 5 до 29 раз. Вид вольт-амперной характеристики свидетельствует о наличии потенциального барьера, образующегося вследствие различия природы исследуемых материалов [10].

Далее, в работе представлена диодная гетероструктура, состоящая из плёнок 4-метилфенилгидразона Nфуллеренсодержащего материала (FCM) И изоамилизатина (IMPH). Для определения электрических параметров, гетеропереход был сформирован в виде «сэндвич» структуры (вставка рисунок 3.22). В качестве контактной группы также использовались алюминий (Al) на сеталле, толщиной 120 нм И оксил индия-олова (ITO). Метолом центрифугирования IMPH наносился на ITO, а FCM - на алюминий. Замеры объемных сопротивлений производились не менее 10 раз с использованием анализатора полупроводниковых приборов Keysight B1500. Образцы размещались в герметичной экранирующей камере с осветительной матрицей при температуре 20-25° С (см. поглаву 2.5.3.) [20].

Токовые сборки зависимости выстраивались усреднённому ПО восьмикратному точечному измерению при длительности развертки ПО напряжению 5, 10, 15 минут. Отношение прямого тока к обратному на отрезке от -1 В до +1 В, при усреднении по пяти циклам, составило 10<sup>4</sup> с выраженным гистерезисом в положительной четверти ВАХ (рисунок 3.22). По аналогии с классическими полупроводниковыми приборами, для углеродно-органической гетероструктуры можно также вывести напряжения смещения при прямом включении 0.45-0.5 В с выходом на линейный участок по току с 4.1 мкА (рисунок 3.22). Достижение обратных токов 530 пА при напряжении -1 В может быть обусловлено не идеальностью построения области объемного заряда и наличием рекомбинационных уровней, которые сводят к нулю фоточувствительность FCM-IMPH гетероструктуры, сравнении С<sub>60</sub>-4-метилфенилгидразон N-В с изоамилизатина [99].



Рисунок 3.22 – Вольт-амперная характеристика гетероструктуры FCM – 4метилфенилгидразон N-изоамилизатина (1-прямая ветвь; 2-обратная ветвь)

Для создания барьерной органо-углеродной гетероструктуры были использованы плёнки на основе  $C_{60}$  и IMPH. Пленки изатина показали нелинейную, но симметричную BAX относительно нулевых напряжений и токов. Фуллереновые пленки в системе A1-C<sub>60</sub>-ITO представляли нелинейность при обратных токах в 300 пА и прямых 400 пА для напряжения 30 В (рисунок 3.23, а). Сэндвичгетероструктура A1-C<sub>60</sub>-IMPH-ITO (вкладка рисунок 3.23, а) при темновых измерениях также показала несимметричность с соответствующими токами 6 и 12 нА при тех же значениях напряжений (рисунок 3.23, б).



Рисунок 3.23 – Темновые (♦) и световые (▲) вольт-амперные характеристики исследованного фуллерена С<sub>60</sub> (а) и композита С<sub>60</sub>-IMPH (б)

После серии измерений темновых характеристик, все промежуточные и барьерные образцы подвергались облучению светодиодной матрицей. Пленки гидразона не показали фотоактивности. Структуры Al-C<sub>60</sub>-ITO показали ассимметричность с токами 1.4 и 7 нА при -30 и 30 В соответственно и увеличение тока на один порядок (рисунок 3.23, а). Световое воздействие на гетероструктуру Al-C<sub>60</sub>-IMPH-ITO привело к увеличению силы тока в прямом напряжении на 3 порядка: значения обратных токов составили 240 нА, а прямых — 12 мкА при тех же напряжениях (рисунок 3.23, б).

Таким образом, добавление 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина в систему Al-C<sub>60</sub>-ITO позволило увеличить несимметричность темновых BAX практически в 2 раза. Фотоэлектрические характеристики подобных структур показали увеличение прямых токов на 3 порядка, что на 2 порядка выше возрастания токов пленок на основе лишь фуллерена C<sub>60</sub>. Вид вольт-амперных характеристик и анализ зонной диаграммы (вкладка рисунок 3.23, б) даёт возможность говорить о том, что на границе раздела гидразон-C<sub>60</sub> возникает потенциальный барьер, обусловленный различной морфологией базовых молекулярных систем [99]

С целью определения оптимальной массы активных слоев, для улучшения преобразующих свойств, дополнительно была исследована гетероструктура С<sub>60</sub> – 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина с различными вариациями исходных Электрофизические нанокристаллических материалов. параметры также исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A. Измерения проводились не менее 10 раз при комнатной температуре, с последующим усреднением. Оценка фотоактивности проводилась при помощи светодиодной матрицы (см. главу 2.5.3). В качестве контактной группы использовался оксид индия-олова (ITO) и алюминий, напыленный на ситалл, толщиной 120 нм. Геометрические размеры подложек (Al и ITO) составляли 10×10 мм. Гетероструктура (ITO- IMPH -C<sub>60</sub>-Al) представляла собой «сэндвич», причем фуллерен наносился на алюминий, а изатин – на оксид индия-олова. Исследование

кинетики заряда активных слоев осуществлялось посредством измерения вольтамперных характеристик (рисунок 3.24).

Для определения оптимальной массы исходного вещества были сформированы пять симметричных вариаций экспериментальных образцов с массами от 0.15 до 0.75 мг. Все образцы показали наличие светочувствительности. Так, для образца с массой 0.15 мг, световой ток – 50.9 мкА, что в 1.87 раз больше темнового – 27.2 мкА. Увеличение исходного вещества вдвое сопровождалось незначительным уменьшением светочувствительности до 1.35 раз.

Гетероструктура с 0.45 мг исходного материала характеризовалась темновым током 18.9 мкА и световым 66.3 мкА, что соответствует увеличению по току в 3.5 раз. Дальнейшее увеличение количества исходного вещества сопровождалось значительным увеличением кинетики носителей заряда. Так, у образца с массой 0.6 мг, ток, при облучении гетероструктуры электромагнитной волной видимого диапазона – в 91 раз больше темновой ВАХ. Образец массой 0.75 мг характеризуется увеличением фототока в 70 раз [9].



Рисунок 3.24 – Световые (1) и темновые (2) вольт-амперные характеристики гетероструктуры ITO-IMPH-C<sub>60</sub>-Al, при массовых долях: а – 0.15 мг; б – 0.3 мг; в – 0.45 мг; г – 0.6 мг; д – 0.75 мг

Рост фототока, при увеличении объемной массы активных слоев, объясняется формированием протяженной псевдо-кристаллической атомарной структуры, которая обеспечивает приемлемую проводимость посредством увеличения подвижности носителей заряда непосредственно внутри отдельных образований – макрочастиц. Также, увеличение массы приводит к уменьшению энергии активации прыжкового механизма проводимости, увеличивая тем самым токособирание фотоактивных носителей заряда [152].

Исследование барьерной гетероструктуры (ITO-FWS-IMPH-Al) осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик (рисунок 3.25). Формирование гетероструктуры ITO-FWS-IMPH-Al выполнялось путем осаждения органического изатина на алюминий и водорастворимого фуллерена на ITO. Объем IMPH оставался неизменным и был равен 1 мл, что соответствовало количеству вещества, нормированному на площадь – 0.5 мг/см<sup>2</sup>. Концентрация фуллерена в системе FWS-IMPH была представлена в трех вариациях: 0.15 мг/см<sup>2</sup>; 0.3 мг/см<sup>2</sup> и 0.45 мг/см<sup>2</sup>.



Рисунок 3.25 – Вольт-амперные характеристики гетероструктуры ITO-FWS-IMPH-Al, при концентрациях фуллерена: (1) 0.15 мг/см<sup>2</sup>; (2) 0.3 мг/см<sup>2</sup>; (3) 0.45

Добавление органического соединения IMPH существенно не повлияло на проводящие свойства фуллерена с массовой долей 0.45 мг/см<sup>2</sup> (рисунок 3.25), вольт-амперная характеристика такой гетероструктуры идентична BAX фуллерена данной концентрации. При количестве вещества фуллерена 0.3 мг/см<sup>2</sup> в системе FWS-IMPH, прослеживается увеличение токов более чем на порядок, вплоть до значений  $5 \cdot 10^{-3}$  А. Дальнейшее уменьшение концентрации C<sub>60</sub> в гетероструктуре, когда массовая доля фуллерена составляет 0.15 мг/см<sup>2</sup>, 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 с токов  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  А [124].

Исследование электрофизических характеристик композитных гетероструктур на основе цинкового соединения PMFP и плёнок фуллерена C<sub>60</sub>, аналогично осуществлялось при помощи анализа вольт-амперных характеристик в диапазоне напряжений от -5 до 5 В. Перед формированием гетероструктуры, первоначально исследовались ВАХ РМFР и исходного лиганда в системе ITO-PMFP-Al и ITO-лиганд-Al соответственно. Пленки лиганда показали нелинейные, но симметричные вольт-амперные характеристики при обратных токах -3.8 пА и прямых 4 пА (рисунок 3.26, а, 2), в свою очередь, цинковый комплекс характеризовался нелинейной и несимметричной ВАХ, с максимальными токами 1.79 нА (рисунок 3.26, а, 1). При воздействии электромагнитным излучением оптического диапазона, не наблюдается изменений проводящих свойств лиганда и РМFР. Для формирования гетероперехода, цинковый комплекс РМFР был нанесен на ITO, фуллерен C<sub>60</sub> – на алюминиевую подложку. В связи с разнообразием типов растворителей, использованных для исходных растворов фуллерена, было сформировано пять модификаций гетероструктур на основе PMFP и C<sub>60</sub>. После серии измерений темновых характеристик, все барьерные образцы подвергались облучению светодиодной матрицей. На рисуноке 3.26, б-е представлены темновые и световые вольт-амперные характеристики гетероструктур ITO-PMFP-C<sub>60</sub>-Al



Рисунок 3.26 – (а) Вольт-амперная характеристика РМFP (1) и исходного органического лиганда (2), а также темновые и световые ВАХ гетероструктур ITO- PMFP-C<sub>60</sub>-Al, где плёнки фуллерена получены с использованием: (б) толуола; (в) бензола; (г) дихлорметана; (д) хлороформа; (е) тетрахлорметана

Максимальное увеличение проводящих свойств, при облучении гетероструктур, наблюдалось у образца, пленка фуллерена которого была получена из раствора  $C_{60}$  в дихлорметане. Так, при темновом токе 44.9 нА и при облучении структуры 0.12 мкА, увеличение по току составило 2.76 раз. При создании гетероструктуры, на основе фуллерена, растворенного в тетрахлорметане, увеличение токовых параметров составило 2.08 раз. В модификациях, полученных посредством фуллерена, растворенного в хлороформе, увеличение по току не превышало значений 1.5 раз, более того, при использовании толуола и бензола, этот параметр был равен не более 1.2 раз.

#### 3.6 Выводы по главе 3

1. Зависимости поглощения всех типов углеродных плёнок в оптическом диапазоне характеризуются максимумом при диапазоне длин волн 330 - 500 нм. Наибольшим поглощением обладала плёнка фуллерена, осаждённая при

108
использовании толуола. Наименьшие поглощающие свойства присущи фуллерену в хлороформе.

2. Выявлено частотное смещение и изменение амплитуд двух характерных пиков люминесценции на 450–480 нм и 520–600 нм при изменении химической структуры исследуемых органических материалов. В результате анализа фотолюминесцентных свойств металлоорганических материалов, можно сделать вывод о перспективном использовании их в качестве активных переизлучающих слоев в органических светодиодах, применение которых возможно для различных OLED-приложений.

3. Исследование электрофизических свойств фуллереновых плёнок, осаждённых с использованием ароматических и неароматических растворителей, показало наличие светочувствительности у двух из пяти вариаций пленок при облучении электромагнитной волной оптического диапазона. Основной особенностью синтезированных плёнок на основе РСВМ являлось наличие светочувствительности у трёх из пяти типов образцов.

4. Общим свойством механизма проводимости исследуемых для органических соединений являлась его нелинейность, возрастающая с увеличением напряжения. При этом, стационарная проводимость для исходного соединения IBA лежала в пределах 1.13·10<sup>-7</sup> См. Для соединения PHI, проводимость составила 3.02·10<sup>-6</sup> См, что скорее всего связано с внедрением связи NH в структуру ІβА. Добавление в молекулярный состав PHI атомов Br и F более чем на свойства порядок, уменьшило проводящие пленочных структур. Так, проводимость PHBI составила 3.59·10<sup>-7</sup> См, а проводимость PHFI 6.35·10<sup>-8</sup> См. Наличие максимума низкочастотной проводимости свидетельствует о прыжковом механизме переноса заряда в органических пленках.

5. Электрические свойства исследуемых металлоорганических соединений показали изменения шунтирующего сопротивления Rsh в достаточно широком диапазоне – от 0.04 до 145 ТΩ. Максимальное отношение прямого тока к обратному прослеживалось у образца №7 и составило 404 раз, а минимальное у образца №2 –

46 раз. Вольт-амперные характеристики органических материалов №5 и №3 имели симметричный вид.

6. При формировании углеродно-органических гетероструктур, добавление органического соединения (Hydrazone) к тонкопленочной структуре фуллерена  $C_{60}$  позволило значительно повысить фотопроводимость под действием оптического излучения с 5 до 29 раз. Добавление 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина в систему Al–C<sub>60</sub>–ITO позволило увеличить несимметричность темновых BAX 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<sub>60</sub>. Вид BAX, а также анализ зонной диаграммы позволяют говорить о том, что на границе раздела IMPH–C<sub>60</sub> возникал потенциальный барьер, обусловленный различной морфологией базовых молекулярных систем.

# ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРОВОДИМОСТИ И ОПТИЧЕСКОЙ ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЁННЫХ ЗОН ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ БАРЬЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ СТРУКТУР

В приведены результаты исследований ланной главе механизмов проводимости и расчёт оптической ширины запрещённых зон, представленных органических и металлоорганических материалов углеродных, С целью использования соединений определения перспектив данных в качестве изучения процессов полупроводников. Для переноса заряда была взята классическая модель диодов Шоттки для новых металлоорганических соединений и модель Пула-Френкеля для композитных гетероструктур. На основе этих моделей проанализированы вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики полученных полупроводниковых структур. Была рассчитана подвижность носителей заряда, согласно модели Мотта-Герни и концентрация носителей заряда при помощи соотношения Мотта-Шоттки.

### 4.1 Расчёт оптической ширины запрещенной зоны для углеродных, органических и металлоорганических плёнок

Одним из наиболее важных параметров полупроводниковых материалов является ширина запрещённой зоны, которая обозначает минимальную энергию, необходимую для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Для расчёта оптической ширины запрещённой зоны, в ходе проведённых исследований измерялись спектры отражения  $R_{\lambda}$  ( $_{\lambda}$ ) и пропускания  $T_{\lambda}$  ( $_{\lambda}$ ) исследуемых образцов углеродных, органических и металлоорганических материалов, на основании которых были рассчитаны коэффициенты поглощения  $\alpha_{\lambda}$  (см. главу 3.1.1).

Расчёт коэффициента пропускания проводился согласно формуле:

$$T_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}}, \qquad (4.1)$$

где I<sub>λ</sub> – интенсивность излучения, прошедшего через образец; I<sub>0λ</sub> – интенсивность излучения, прошедшего через эталон. При расчёте коэффициента отражения использовалось выражение:

$$R_{\lambda} = \frac{I_{\lambda}}{I_{0\lambda}}, \qquad (4.2)$$

где  $I_{\lambda}$  и  $I_{0\lambda}$  интенсивность излучения, отраженного от образца и эталона. Для расчета коэффициента поглощения было использовано соотношение (4.3):

$$T_{\lambda} = (1 - R_{\lambda}) \exp(-\alpha_{\lambda} d), \qquad (4.3)$$

где  $\alpha_{\lambda}$  – спектральный коэффициент поглощения материала; d – толщина слоя. Из уравнения (4.3), при известных коэффициентах  $T_{\lambda}$ ,  $R_{\lambda}$  и толщине d, может быть рассчитан спектральный коэффициент поглощения материала [153]:

$$\alpha_{\lambda} = \frac{1}{d} \ln(\frac{1 - R_{\lambda}}{T_{\lambda}}), \qquad (4.4)$$

При этом, общепринято переходить от длины волны излучения  $\lambda$  к энергии фотона  $h\varpi$  и представлять спектр поглощения в виде  $\alpha = f(h\varpi)$ . Для определения ширины запрещенной зоны оптическим методом, наибольшее значение имеет собственное и фундаментальное поглощение света, обусловленное переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Собственное поглощение возможно в том случае, если энергия фотонов (квантов света) превышает ширину запрещенной зоны. В зависимости от ширины запрещенной зоны, оно проявлялось в видимой или ближней инфракрасной области спектра.

При переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости, под действием кванта света, возможны два типа переходов. Переходы, в которых участвует только фотон и электрон, называются прямыми, а переходы, в которых кроме фотона и электрона участвует фонон, называются непрямыми, т.е. изменение энергии электрона при поглощении кванта света сопровождается изменением энергии кристаллической решетки [154]. Для расчета величин запрещенных зон полученных полупроводниковых структур использовалось уравнение Таука [155], которое для прямозонных полупроводниковых материалов может быть записано в следующем виде (4.5):

$$(\alpha h v)^2 = A(hv - E_g), \qquad (4.5)$$

где: *hv* — энергия фотона; *Eg* — ширина запрещенной зоны полупроводниковой частицы; *A* — постоянная и *a* — коэффициент поглощения.

Экстраполируя меньший участок зависимости  $\alpha^2 = f(hv)$  до пересечения с осью hv, можно определить величину запрещенной зоны для прямых переходов. В случае непрямых переходов, зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона носит более сложный характер, который в общем случае может быть описан функцией:  $\alpha^{\frac{1}{2}} = f(hv)$ .

Из предположения, что основными переходами между валентной зоной и зоной проводимости будут косвенные разрешенные переходы, можно принять степенной показатель, равный двум, в зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона [20, 156]:

$$a \approx \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^m, \qquad (4.6)$$

где:  $\alpha$  – коэффициент поглощения;  $h\nu$  – энергия оптического кванта; Eg – ширина запрещённой зоны материала. При этом, влияние молекулярной специфики различных растворителей на стехиометрию плёнок фуллерена и формирование рабочего слоя, показало изменения ширины запрещенной зоны: C<sub>60</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> – 1.74 эB; C<sub>60</sub> в C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – 1.85 эB; C<sub>60</sub> в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – 1.77 эB; C<sub>60</sub> в CHCl<sub>3</sub> – 1.89 эB; C<sub>60</sub> в CCl<sub>4</sub> – 1.91 эB (рисунок 4.1, а). Уширение на 0.2 эB явно демонстрирует возможность модернизации атомарной структуры углеродных плёнок посредством использования растворителей различной природы [106].

Плёнки РСВМ, аналогично плёнкам С<sub>60</sub>, обладали существенным разнообразием морфологии поверхности (см. раздел 2.3.2.). По аналогии с плёнками фуллерена С<sub>60</sub> допустим, что основными переходами между зоной валентной и зоной проводимости являлись косвенные разрешенные переходы, в

зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона, согласно формуле Таука (4.6), примем степенной показатель т равный двум [5, 157].

В таком случае, оптическая ширина запрещенной зоны: РСВМ в дихлорметане – 2.75 эВ; РСВМ в хлороформе – 2.26 эВ; РСВМ в тетра-хлорметане – 2.14 эВ; РСВМ в толуоле – 1.95 эВ; РСВМ в бензоле – 1.84 эВ (рисунок 4.1, б). Полученные результаты наглядно демонстрируют возможность модернизации атомарной структуры углеродных плёнок РСВМ посредством использования различных типов растворителей.



Рисунок 4.1 – Оптическая ширина запрещенной зоны плёнок, (а) фуллерена и (б) РСВМ в зависимости от растворителя: 1) толуол; 2) бензол; 3) дихлорметан; 4) хлороформ; 5) тетрахлорметан

По аналогии с углеродными материалами, при предварительной оценке ширины запрещённой зоны с применением уравнения Таука (4.6), обнаружено наличие энергетического барьера у органических материалов (рисунок 4.2). Исходя из этого, было выдвинуто предположение о поглощении зона-зона при косвенных разрешенных переходах с коэффициентом 2 [5, 157].

Оценка влияния молекулярной структуры органических материалов на смещение края фундаментального поглощения и изменения ширины запрещенной зоны органического полупроводника показала незначительные изменения: 2.4 эВ

для Hydrazone; 3.05 эВ для IMPH; 2.42 эВ для IβA; 2.51 эВ для PHI; 2.32 эВ для PHBI; 2.43 эВ для PHFI (рисунок 4.2). [5, 20, 21].



Рисунок 4.2 – Оптическая ширина запрещенной зоны тонких органических пленок: (a) Hydrazone; (б) IMPH; (в) IβA; (г) PHI; (д) PHBI; (е) PHFI

Что касается металлоорганических материалов PMFP и PBAL (см. главу 1.2.2.), то, если учитывать схожесть частотных зависимостей оптического диапазона (см. главу 3.1.1), можно предположить наличие оптической щели в экспериментальных образцах. Допустив, что основными переходами между зоной валентной и зоной проводимости являются косвенные разрешенные переходы для PMFP и прямые разрешенные переходы для PBAL, в зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона, согласно формуле Таука, примем степенной показатель травный двум для PMFP и травный 0.5 для PBAL [157].

В таком случае, оптическая ширина запрещенной зоны органического лиганда – 3.03 эВ; РМFР – 2.85 эВ (рисунок 4.3, а), а для цинкового комплекса РВАL образца №2 составила 2.89 эВ, тогда как для соединения РВАL образца №5 – 2.75 эВ (рисунок 4.3, б) [65].



Рисунок 4.3 – Оптическая ширина запрещенной зоны металлоорганических плёнок, (а) где: 1 – PMFP; 2 – органический лиганд; (б) 1 – PBAL образец №2; 2 – PBAL образец №5

### 4.2. Применение классической модели диодов Шоттки для новых металлоорганических соединений

Как известно, органические тонкие пленки имеют свои особенности, в которых из-за молекулярной связи обычный зонный механизм протекания тока невозможен. В таких структурах расстояние между молекулами велико и происходит лишь слабое перекрытие хвостов волновых функций электронов, находящихся на этих молекулах. Несмотря на это, полученные экспериментальные ВАХ (см. раздел 3.3.2) наглядно демонстрируют возможность построения диодной зависимости по типу приборов Шоттки (рисунок 4.4) [6].

Исходя из этого, к полученным экспериментальным ВАХ металлоорганических материалов (рисунок 4.4, а) применена классическая модель, описывающая поведение диодов Шоттки, в которой зависимости тока от прикладываемого напряжения определяются как:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{\eta kT}\right) - 1 \right], \tag{4.7}$$

где:  $I_0$  - ток насыщения; q - заряд электрона; V - приложенное напряжение; k - постоянная Больцмана; T - температура;  $\eta$  - фактор идеальности. Плотность тока

116

насыщения  $I_0$  можно получить из прямого пересечения линии ln ( $I_0$ ) при V = 0 [146], которое определяется уравнением:

$$I_0 = AT^2 \exp\left(\frac{-q\varphi_b}{kT}\right),\tag{4.8}$$

где: *А* - постоянная Ричардсона, равная 120 А см<sup>-2</sup> K<sup>-2</sup> [158]; а  $\varphi_b$  - высота барьера. Высоту барьера  $\varphi_b$  можно выразить из уравнения (4.8) следующим образом:

$$\varphi_b = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{AT^2}{I_0}\right). \tag{4.9}$$



Рисунок 4.4 – Логарифмические вольт-амперные характеристики шести вариаций цинкового комплекса (а); линеаризация ВАХ образца №2 (б)

Используя зависимость (3) можно показать, что применение лигандов шиффового основания с разными функциональными группами позволило изменять высоту барьера  $\varphi_b$ . В таблице 4.1 представлены значения высоты барьера для четырех типов цинковых комплексов.

Фактор идеальности *η*, определяющий возможность использования структуры в органической электронике, определялся по наклону линейной части прямого смещения графика ln (*I*) – *V* (рисунок 4.4, б) и рассчитывался из соотношения [159]:

$$\eta = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \tag{4.10}$$

Таблица 4.1 – Диодные параметры "сэндвич" структуры Al / Zncomplex / ITO

| Diode    | Barrier<br>height<br>$\Phi_{\rm p}$ (eV) | Ideality<br>factor η | Series resistance<br>Rs (MΩ) | Shunt resistance<br>Rsh (TΩ) | Slope value Slope value |                | Slope value    |
|----------|--|----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|
|          |  |                      |                              |                              | $\mathbf{m}_1$          | m <sub>2</sub> | m <sub>3</sub> |
| Al/2/ITO | 0.88                                     | 3.86                 | 0.62                         | 0.08                         | 0.25                    | 2.24           | 4.51           |
| Al/4/ITO | 0.85                                     | 4.39                 | 0.2                          | 0.04                         | 0.56                    | 1.86           | -              |
| Al/6/ITO | 1.07                                     | 2.69                 | 48.9                         | 145                          | 0.95                    | 2.5            | 4.92           |
| Al/7/ITO | 0.95                                     | 3.57                 | 3.98                         | 1.76                         | 0.75                    | 2.02           | 3.91           |

Для определения механизма проводимости в полученных органических диодных структурах, их коэффициент идеальности  $\eta$  сравнивался с параметрами идеального диода, значение  $\eta$  которого равно единице. В этом случае, чистый термоэлектронный эмиссионный механизм являлся доминирующим. Полученные значения  $\eta$  у исследуемых образцов значительно больше единицы (таблице 4.1), следовательно, их механизм проводимости намного сложнее [160]. Высокие значения фактора идеальности привели к межфазным состояниям влияния барьерной неоднородности [161].

Для определения доминирующего механизма переноса заряда в "сэндвич" структуре ITO-Zncomplex-Al, характеристики были проанализированы В логарифмическом масштабе (рисунок 4.4, а). В этом случае, зависимость тока от приложенного напряжения описывалась степенным законом I ~  $V^m$  [162], где m – значение наклона для каждой области приложенного напряжения характеризует кинетику носителей заряда. Резистивный механизм, характеризующийся т порядком единицы (таблица 4.1 значение m1), для структур №7, №2 работает на промежутке 0<V<0.3 В, для №6 – 0<V<0.15 В, тогда как, для №4 0<V<0.5 В, для PMFP от 0<V<1.125 В. Токовый режим ограниченным пространственным зарядом *т* порядком двух и выше (таблица 4.1 значение m2) присущ space charge limited conduction (SCLC) [163] в экспериментальных структурах №6 и №2, который работал при напряжениях менее 0.6 В, для №7-0.6 В, №4-1 В и от 1.125 до 2.375 В – для PMFP. Степенные значения *m* более 3-х (таблица 4.1 значение m3), практически все экспериментальные структуры имели при значениях напряжения ~ 1 В, и только для №4 эти значения превышали 1.5 В. Следовательно, перенос заряда регулировался механизмом trap charge limited conduction (TCLC) [164].

Таким образом, показано, что практически все механизмы проводимости, присущие классическим диодам, наблюдались в барьерных структурах ITO / Zncomplex / Al.

Параметр подвижности носителей заряда являелся решающим фактором для определения возможности транспортировки носителей. Согласно модели, SCLC Мотта-Герни, подвижность носителей заряда может быть описана следующим образом (4.11):

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3}, \qquad (4.11)$$

где  $\mathcal{E}_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\mathcal{E}_r$  – диэлектрическая проницаемость; d – толщина пленки; V – приложенное напряжение;  $\mu_{eff}$  – эффективная подвижность заряда. В таком случае, эффективная подвижность заряда плёнок PMFP составила 1.47 х 10<sup>-11</sup> см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>, для образца PBAL №2 1.18·10<sup>-11</sup> см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup>.

Чтобы получить более глубокое понимание поведения переноса заряда, дополнительно были исследованы C-V характеристики на частоте 1 кГц (рисунок 4.5) в диапазоне от –3 В до +3 В.



Рисунок 4.5 – Вольт-фарадные – (а), а также С<sup>-2</sup>-V – (б) характеристики структуры ITO-PBAL №2-Al

Полученные результаты наглядно демонстрируют, что ёмкость изначально увеличивается при смещении, это объясняется увеличением инжекции носителей заряда из электродов. Затем, после встроенного напряжения V<sub>bi</sub> (напряжения, которое обычно определяет разницу между работой выхода анода и катода), емкость медленно уменьшается с увеличением напряжения. Это уменьшение ёмкости связано с рекомбинацией носителей заряда на границах раздела PBAL №2 / электрод. Кроме того, измерения С-V предоставляют информацию о встроенном потенциале и плотности носителей в структуре. Исходя из этого, С-V характеристику можно представить согласно соотношения Мотта-Шоттки (4.12):

$$C^{-2} = \frac{2\left(V_{bi} - V\right)}{A^2 \varepsilon_0 \varepsilon_r q N_a},\tag{4.12}$$

где  $V_{bi}$  - встроенное напряжение; V - приложенное напряжение смещения; A - активная область, а  $N_a$  - концентрация носителей заряда. На рисунке 66 показан график Мотта-Шоттки. Встроенное напряжение можно легко извлечь из линейной части графика C<sup>-2</sup>-V. Кроме того, концентрация носителей выводится из наклона с помощью соотношения Мотта-Шоттки. Полученные значения встроенного напряжения  $V_{bi}$  и концентрации носителей  $N_a$  составляют 2.53 В и 9.75 · 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> соответственно.

## 4.3. Применение модели Пуля-Френкеля для органо-углеродных гетероструктур

Первоначально, при моделировании вольт-амперных характеристик гетероструктур на основе органических солнечных фотоэлементов были использованы модели для неорганических солнечных фотоэлементов, таких как модель p-n-перехода [165, 166]. Для приближения соответствующей модели p-nперехода с экспериментально измеряемыми ВАХ органических солнечных фотоэлементов, вводился эквивалентный контур (рисунок 4.6). При этом, активный слой фотоэлемента заменялся идеальным диодом с параллельным и последовательным сопротивлениями. Последовательное сопротивление *Rnoc* моделировало омические потери на электродах и в активном слое, а параллельное *Rnap* учитывало токи утечки через фотоэлемент. Вольт-амперная характеристика идеального диода определялась формулой Шокли [167]. Полная плотность тока *J* через фотоэлемент описывается уравнением (4.13):

$$J - J_0 \cdot \left[ \exp\left(\frac{e(V - J \cdot R_{noc})}{\eta kT}\right) - 1 \right] - \frac{V - J \cdot R_{noc}}{R_{nap}} + J_{\phi} = 0, \qquad (4.13)$$

где:  $J_{\Phi}$  – фототок;  $J_0$  – ток насыщения; e – заряд электрона; k – постоянная Больцмана; T – температура; V – внешнее напряжение;  $\eta$  – фактор идеальности диода.



Рисунок 4.6 – Эквивалентный контур органического солнечного фотоэлемента

Однако, благодаря различным механизмам генерации, транспорта и рекомбинации зарядов в органических и неорганических полупроводниках, классическая модель p-n-перехода плохо применима для описания фототока органических фотоэлементов, в частности, она неправильно предсказывала зависимость напряжения холостого хода от интенсивности света [168]. Для солнечных фотоэлементов объёмным органических с гетеропереходом, использовании альтернативный состоял концепции подход В «металлполупроводник-металл» [169], когда активный слой, состоящий из смеси донора и акцептора, рассматривался как один полупроводник, обладающий свойствами как донора, так и акцептора.

Особенность природы органических и металлоорганических материалов препятствует успешному применению классической модели кристаллических полупроводников для описания фототока органических фотоэлементов. Механизмы проводимости в таких структурах имеют множество трактовок. Одним из наиболее приемлемых механизмов объяснения токопереноса в гетероструктурах является прыжковая природа переноса носителей заряда, при которой происходит процесс «перескока» электрона с одной молекулы на другую. В этом случае, одним из наиболее приемлемых описаний прыжковой проводимости является модель Пула – Френкеля (4.14) [170, 171]:

$$I = A \cdot U \cdot \exp(\frac{\sqrt{U}}{t}), \qquad (4.14)$$

где: *I*, U – ток и приложенное напряжение; *A*, *t* – константы аппроксимации. В результате применения модели Пула – Френкеля, для исследуемых композитных гетероструктур получено очень хорошее совпадение теории с экспериментом, но при разных оптимальных значениях параметров *A* и *t*. Значения *A* и *t* для прямой ветви составили 1.10Е-10 и 0.22, для обратной 1.10Е-11 и 0.17 соответственно (рисунок 4.7, в) [172].



Рисунок 4.7 – (а) Экспериментальные вольт-амперные характеристики PMFP (1) и органического лиганда (2); (б) темновые и световые BAX гетероструктуры ITO-PMFP-C<sub>60</sub>-Al; (в) расчётные значения по модели Пула-Френкеля

#### 4.4 Выводы по главе 4

1. Согласно приведенным расчётам, оптическая ширина запрещённой зоны демонстрирует уширение на 0.2 эВ, что даёт возможность модернизации атомарной углеродных плёнок посредством использования растворителей структуры различной природы. Расчёт оптической ширины запрещённой зоны органических и металлоорганических плёнок показал следующие значения: 2.4 эВ для Hydrazone; 3.05 эВ для IMPH; 2.42 эВ для IβA; 2.51 эВ для PHI; 2.32 эВ для PHBI; 2.43 эВ для РНFI; 2.85 эВ для РМFР; 2.89 эВ для РВАL образца №2; 2.75 эВ для РВАL образца <u>№</u>5. Полученные результаты расчёта свидетельствуют 0 перспективах использования данных материалов в качестве компонент для полупроводниковых структур.

2. Расчёт подвижности носителей заряда для металлоорганических материалов PMFP и PBAL при помощи модели Мотта-Герни, составила ~1.47 x 10<sup>-11</sup> см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и 1.18·10<sup>-11</sup> см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> соответственно. При этом, концентрация носителей заряда, полученная при помощи модели Мотта-Шоттки, составила порядка ~10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Таким образом, проведённое исследование показывает, что металлоорганические материалы имеют перспективу для применения в качестве полупроводниковых материалов в органической оптоэлектронике.

3. Одним из наиболее приемлемых механизмов исследования проводимости для органических материалов является модель прыжковой проводимости Пула – Френкеля, в результате применения которой получено достаточно хорошее совпадение теоретических результатов с экспериментальными. Также установлено, что практически все механизмы проводимости, присущие классическим диодам, наблюдаются в барьерных структурах ITO / Zncomplex / Al, полученных для исследований в данной диссертационной работе.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследований в данной диссертационной работе состоят в следующем:

1. Установлены физические свойства широкого спектра модификаций органических материалов: IMPH; Hydrazone; IβA; PHI; PHBI; PHFI, и металлоорганических соединений: PBAL; PMFP, необходимых для создания органических полупроводниковых структур;

2. Изменение химического состава лиганда посредством добавления атома цинка в исходную структуру, позволило увеличить квантовую эффективность до 40%, что может быть использовано при создании активных переизлучающих слоев в органических светодиодах, применение которых возможно для различных OLED-приложений;

3. Получен выпрямляющий барьер Шоттки на границе раздела металлоорганических соединений: PBAL; PMFP и алюминиевых тонких плёнок (сила тока в прямой ветви достигает 8 мкА, обратной не превышает 0.1 нА). Рассчитана подвижность носителей заряда, при помощи модели Мотта-Герни: ~1.47 х 10<sup>-11</sup> см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> для PMFP и 1.18·10<sup>-11</sup> см<sup>2</sup> В<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> для PBAL. На основе вольт-фарадного анализа рассчитана концентрация носителей заряда, при помощи модели Мотта-Шоттки, которая составила порядка ~10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>;

4. На основе металлоорганических цинковых комплексов (PBAL) получены полупроводниковые диодные структуры, обладающие N-образными вольтамперными характеристиками (значения напряжения и тока пика составляют 0.95 В и 0.5 мкА соответственно; напряжение впадины 2.5 В при токах 0.09 мкА; напряжение на восходящей частики характеристики равно 4.6 В), что свидетельствует о перспективе создания оригинальных органических полупроводниковых приборов на их основе;

5. Предложены варианты создания композитных органо-углеродных полупроводниковых структур на основе фуллерена и органического Hydrazone и IMPH с дальнейшим формированием в виде сложной полупроводниковой

"сэндвич" гетероструктуры (ITO-Organic-C<sub>60</sub>-Al), что позволило увеличить фототок с 1.96 нА до 57 нА и с 7 нА до 12 мкА в прямой ветви соответственно, по сравнению с фотопроводимостью плёнок C<sub>60</sub>.

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- HOMO Highest energy Occupied Molecular Orbital
- LUMO Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital
- РСВМ Метиловый эфир [6,6]-фенил С61-бутиловой кислоты
- ФСМ Фуллеренсодержащий материал
- OFET Organic field-effect transistor
- OLED Light-emitting diode
- $FWS-Fullerene \ water \ system$
- ПУМ Пористый углеродный материал
- ПП Полупроводниковый полимер
- BHJ Bulk Heterojunction
- Hydrazone 3-метил-1-фенил-4-формил-пиразол-5-он
- IMPH 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина
- $I\beta A-Изатин-\beta$ -анил
- РНІ фенилгидразон изатина
- РНВІ фенилгидразон 5-бромизатина
- РНFI фенилгидразон 5-фторизатина
- NDR negative differential resistance
- MEH-PPV Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene
- MDMO-PPV поли-[2-метокси,5-(3',7'-диметил-октилокси)]-р-фенил-винилен
- ITO Indium tin oxide
- РЕДОТ поли(3,4-этилендиокситиофен)
- РФА рентгенофазовый анализ
- РСтА рентгеноструктурный анализ
- $PMFP-N, N'-ethylaminebis \cite[1-phenyl-3-methyl-4-formylimino-2-pyrazoline-5-ol]$

PBAL – pyrazolone-based azomethine ligand Zn(II) complexes (N-(2-carboxyphenyl)salicylidenimine))

FWS – Fullerene water system (фуллеренсодержащий водный раствор)

FFWS – fullerene from the fullerene water system (осажденные из водных растворов  $C_{\rm 60})$ 

- FDCM fullerene from dichloromethane
- FTIR Fourier-transform infrared spectroscopy (ИК-Фурье спектроскопия)
- ФД Фотодиод
- ФЭУ Фотоэлектронный умножитель
- $\lambda$  Длина волны
- УФ Ультрафиолетовый
- ИК Инфракрасный
- ИСП Спектрограф призменный
- МДР Монохроматор с дифракционной решеткой
- TCLC trap charge limited conduction
- SCLC space charge limited conduction
- ВАХ воль-амперные характеристики

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guan, H-M. Novel adamantane-bridged phenanthroimidazole molecule for highly efficient full-color organic light-emitting diodes / H-M. Guan, Y.-Xu Hu, G.-Y. Xiao, W.-Z. He, H.-J. Chi, Y.- L. Lv, X. Li, D.-Yu Zhang, Z.Z. Hu. // Dyes and Pigments. – 2020. – V. 177. – P. 108273.

2. Poriel, C. Blue Single-Layer Organic Light-Emitting Diodes Using Fluorescent Materials: A Molecular Design View Poin / C. Poriel, J. Rault-Berthelot // Advanced Functional Materials. -2020. -V. 30. -N. 17. -P. 1910040.

3. Zheng, J. The aggregation-induced emission enhancement properties of BF2 complex isatin-phenylhydrazone: Synthesis and fluorescence characteristics / J. Zheng, F. Huang, Y. Lia, T. Xua, H. Xua, J. Jia, Q. Ye, J. Gao. // Dyes and Pigments. – 2015. – V. 113. – P. 502 – 509.

4. Zheng, J. Isatin-phenylhydrazone dyes and boron complexes with large Stokes shifts: synthesis and solid-state fluorescence characteristic / J. Zheng, Y. Li, Y. Cui, J. Jia, Q. Ye, L. Han, J. Gao. // Tetrahedron. – 2015. – V. 71, N. 23. – P. 3802 – 3809.

5. Гусев, А.Н. Влияние допирования атомами N, Br и F на электродинамические характеристики и физические свойства изатин-β-анил / А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, И.Ш. Фитаев, В.С. Гурченко, Е.В Брага // Журнал технической физики. – 2021. – Т. 91, № 1 – С. 89 – 98.

6. Gusev, A.N. Synthesis, Photoluminescence and Electrical Study of Pyrazolone-Based Azomethine Ligand Zn(II) Complexes / A.N. Gusev, E.V. Braga, A.S. Tyutyunik // Materials. – 2020. – V. 13, N. 24. – P. 5698.

7. Kranthiraja, K. High-Performance Long-Term-Stable Dopant-Free Perovskite Solar Cells and Additive-Free Organic Solar Cells by Employing Newly Designed Multirole - Conjugated Polymers / K. Kranthiraja, K. Gunasekar, H. Kim // Advanced Materials. – 2017. – V. 29. – P. 1700183.

8. Yang, Z. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials / Z. Yang, Z. Mao, Z. Xie // Chemical Society Reviews. – 2017. – V. 46. – P. 915-1016.

9. Mazinov, A.S. Effect of masses of active layers of  $C_{60}$ -4-methylphenylhydrazone Nisoamylisatin fullerene heterostructures on their rectifying characteristics / A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko, V.Y. Ilina // RENSIT. – 2020. – V. 12. – N. 3. – P. 361-368.

10. Гусев, А.Н. Исследование гетеропереходов на основе системы фуллерена и гидразона / А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага // Прикладная физика. – 2019. – № 6. – С. 48-53.

11. The Nobel prize in chemistry 1996 [Электронный ресурс] / The Nobel prize in chemistry 1996 // Nobelprize.org: The official web site of the Nobel prize. Режим доступа: http://www.nobelprize.org/nobel\_prizes/chemistry/laureates/1996/

12. Kroto, H. C60: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley // Nature. – 1985. – V. 318. – P. 162 – 163.

13. Saito, S. Cohesive mechanism and energy bands of solid C60 / S. Saito, A. Oshiyama // Physical Review Letters. – 1991. – N. 66. – P. 2637–2640.

14. Skumanich, A. Optical absorption spectra of carbon 60 thin films from 0.4 to 6.2 eV / A. Skumanich // Chemical Physics Letters. – 1991. – N. 182. – P. 486–490.

15. Lof, R. W. Band gap, excitons, and Coulomb interaction in solid C60 / R. W. Lof // Physical Review Letters. – 1992. –N. 68. – P. 3924–3927.

16. Dresselhaus, M. S. Science of fullerenes and carbon nanotubes / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund // NY: Acad. Press. – 1996. – P. 965.

17. Valitov, M. I. Indolinone-substituted methanofullerene—A new acceptor for organic solar cells / I. P. Romanova, A. A. Gromchenko, G. R. Shaikhutdinova, D. G. Yakhvarov // Sol. Energ. Mat. Sol. -2012. -V. 103. -P. 48 -52.

18. Novikov, A.V. Environmentfriendly aqueous processing of [60] fullerene semiconducting films for truly green organic electronics / A. V. Novikov, L. I. Leshanskaya, N.N. Dremova // Journal of Materials Chemistry C. -2020. - V. 8. - 495 - 499.

19. Han, S. Color tunable metal-cavity organic light-emitting diodes with fullerene layer / S. Han, C. Huang, Z-H. Lu // Journal of Applied Physics. -2005. - V. 97. - N. 9. - P. 093102.

20. Gusev, A.N. Spectral and conductive properties of film heterostructures based on fullerene-containing material and 4-methylphenylhydrazone N-isoamilisatine / A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko // RENSIT. -2019. - V. 11. - N. 3. - P. 331-336.

21. Starostenko, V.V. Nanostructed carbon and organic films: spectral microwave and optical characteristics / V.V. Starostenko, A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, I. Sh. Fitaev, V. S. Gurchenko // St. Petersburg Polytechnical State University Journal. -2020. - V.13. - N.1. - P.98 - 108.

22. Тютюник, А.С. Влияние различных типов растворителей на морфологию, оптических и проводящих свойств плёнок РСВМ / А.С. Тютюник, О.А. Крохина, Н.Е. Подольский // Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021: сборник трудов VIII-ой Международной молодежной научной конференции, Екатеринбург, май 2021 г. – Екатеринбург, 2021. – С. 334 – 337.

23. Mchedlov-Petrossyan, N.O. Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry / N.O. Mchedlov-Petrossyan // Chem. Rev. – 2013. – V. 113. – P. 5149 – 5193.

24. Min, J. Synthesis and Photovoltaic Properties of D–A Copolymers Based on Dithienosilole and Benzotriazole / J. Min, Z. Zhang, S. Zhang, M. Zhang // Macromolecules. -2011. - V.44. - N.19. - P.7632 - 7638.

25. Su, M-S. Improving Device Efficiency of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells Through Enhanced Crystallinity and Reduced Grain Boundaries Induced by Solvent Additives / M-S. Su, C-Y. Kuo, M-C. Yuan, U.S. Jeng, C-J. Su, K-H.Wei // Advanced Materials. -2011. - V. 23. - P. 3315.

26. Price, S.C. Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer-fullerene solar cells / S.C. Price, A. C. Stuart, L. Yang, H. Zhou, W. You // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – P. 4625.

27. Piliego, C. Synthetic control of structural order in N-alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6dione-based polymers for efficient solar cells / Piliego C, Holcombe TW, Douglas JD, Woo CH, Beaujuge, PM, Fréchet JMJ // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 7595. 28. Karnaukhov, A.P. Adsorption. The texture of dispersed and porous materials / A.P. Karnaukhov. – Nauka: Novosibirsk, 1999. – 470 p.

29. Работягов, К.В. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом / К. В. Работягов, Е. В. Сай, Е. М. Максимова, И. А. Наухацкий, Н. И. Карпенко, А. И. Шевченко, А. С. Мазинов // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Серия «Биология, химия». – 2015. – Т. 67. – № 3. – С. 125 – 131.

30. The Nobel prize in chemistry 2000 [Электронный ресурс] / The Nobel prize in chemistry 2000 // Nobelprize.org: The official web site of the Nobel prize. Режим доступа: http://www.nobelprize.org/nobel\_prizes/chemistry/laureates/2000/

31. Shirakawa, H. Synthesis of electrically conducting organic polymers:halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x / H. Shirakawa // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.  $-1977. - N_{2} 16. - P. 578 - 580.$ 

32. Suarez-Herrera, M. F. Conducting polymers / M. F. Suarez-Herrera // Encyclopedia of Life Support Systems, Electrochemistry. – 2010. – № 1. – P. 300 – 340.

32. Skotheim, T. A. Handbook of conductive polymers / T. A. Skotheim. – NY: Marcel Dekker, 1986. – 1120 p.

33. Skotheim, T. A. Handbook of conductive polymers / T. A. Skotheim. – NY: Marcel Dekker, 1986. – 1120 p

34. Li, Q. Electronic and Conformational Properties of the Conjugated Polymer MEH-PPV at a Buried Film/Solid Interface Investigated by Two-Dimensional IR–Visible Sum Frequency Generation / Q. Li, R. Hua, K. C. Chou // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 112. – P. 2315 – 2318.

35. Dykstra, T. E. Conformational Disorder and Ultrafast Exciton Relaxation in PPV-Family Conjugated Polymers / T. E. Dykstra, E. Hennebicq, D. Beljonne, J. Gierschner, G. Claudio, E. R. Bittner, J. Knoester, G. D. Scholes // J. Phys. Chem. B. – 2008. – V. 113. – P. 656 – 667.

36. Chen, D. Bipyridine-Containing Host Materials for High Performance Yellow Thermally Activated Delayed Fluorescence-Based Organic Light Emitting Diodes with Very Low Efficiency Roll-Off / D. Chen, P. Rajamalli, F. Tenopala-Carmona, C.L. Carpenter-Warren // Advanced Optical Materials. – 2019. – P. 1901283.

37. Shaker, M. Face-on oriented thermolabile Boc-isoindigo/thiophenes small molecules: From synthesis to OFET performance / M. Shaker, B. Park, S. Lee, K. Lee // Dyes and Pigments. – 2019. – V. 172. – P. 107784.

38. Meng, L. Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency / L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen // Science report. – 2018. – V. 361. – P. 6407.

39. Cigan, M. Isatin phenylhydrazones: Anion enhanced photochromic behavior / M.K. Cigan, Jakusova, M. Gaplovsky, J. Filo, J. Donovalova, A. Gaplovsky // Photochemical and Photobiological Sciences. – 2015. – V. 14. – N. 11. – P. 2064 – 2073.

40. Chochos, C.L. Current Status, Challenges and Outlook of High Performance Polymer Semiconductors for Organic Photovoltaics Modules / C. L. Chochos, M. Spanos, A. Katsouras // Progress in Polymer Science. – 2019. – V. 91. – P. 51.

41. Urnikaite, S. Organic dyes containing a hydrazone moiety as auxiliary donor for solidstate DSSC applications / S. Urnikaite, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger // Dyes and Pigments. -2015. -V. 114. -P. 175.

42. Dobuzinskas, R. Melt Spin Coating for X-Ray-Sensitive Hybrid Organic– Inorganic Layers of Small Carbazolyl-Containing Molecules Blended with Tungsten / R. Dobuzinskas // Phys. Status Solidi. – 2019. – V. 216. – P. 23.

43. Gusev, A.N. Novel zinc complex with an ethylenediamine schiff base for highluminance blue fluorescent OLED applications / A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E.V. Braga, et al. // The Journal of Physical Chemistry. – 2019. – V. 123. – N. 18. – P. 11850 – 11859. 44. Gusev, A.N. Luminescent properties of Zn complexes based on tetradentate N2O2donor pyrazolone Schiff bases / A.N. Gusev, V.N. Shul'gin, E.V. Braga // Dyes and Pigments. – 2020. – V. 183. – P. 108626.

45. Pashaei, B. Polypyridyl ligands as a versatile platform for solid-state light-emitting devices / B. Pashaei, S. Karimi, H. Shahroosvand // Chem. Soc. Rev. – 2019. – V. 48. – P. 5033 – 5139.

46. Pasha, S.S. Synthesis of an aggregation-induced emission (AIE) active salicylaldehyde based Schibase: Study of mechanoluminescence and sensitive Zn(II) sensing / S. S. Pasha, H. R. Yadav, A.R. Choudgury et al. // J. Mater. Chem. C. -2017. -V.5. -P.9651 - 9658.

47. Minei, P. Cost-eective solar concentrators based on red fluorescent Zn(II)-salicylaldiminato complex / P. Minei, E. Fanizza, A. M. Rodriguez // RSC Adv. -2016. -V. 6. -P. 17474 - 17482.

48. Wang, Z. Two-dimensional light-emitting materials: Preparation, properties and applications / Z. Wang, Q. Jingjing, X. Wang // Chem. Soc. Rev. -2018. -V. 47. -P. 6128 -6174.

49. Dumur, F. Photoluminescence of Zinc Complexes: Easily Tunable Optical Properties by Variation of the Bridge between the Imido Groups of Schiff Base Ligands / F. Dumur, E. Contal, G. Wantz et al. // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – V. 25. – P. 4186 – 4198.

50. Yan, X. Mechanochromic luminescence based on a phthalonitrile-bridging salophen zinc (II) complex / X. Yan, X. Song, X. Mu // New J. Chem. – 2019. – V. 43. – P. 15886–15891.

51. Xie, D. Construction of an orthogonal ZnSalen/Salophen library as a colour palette for one- and two-photon live cell imaging / D. Xie, J. Jing, Y.-B. Cai // Chem. Sci. -2014. - V. 5. - P. 2318 - 2327.

52. Gusev, A. Luminescent properties of zinc complexes of 4-formylpyrazolone based azomethine ligands: Excitation-dependent emission in solution / A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga // J. Lumin. -2018. - V. 202. - P. 370 - 376.

53. Burlov, A.S. Mixed-ligand Zn(II) complexes of 1-phenyl-3-methyl-4-formylpyrazole-5-one and various aminoheter-ocycles: Synthesis, structure and

photoluminescence properties / A.S. Burlov, Y.V. Koshchienko, N.I. Makarova et al. // Synth. Met. -2016. -V. 220. -P. 543 - 550.

54. Gusev, A.N. New Zn complexes based on 1,2,4-triazoles: Synthesis, structure and luminescence / A.N. Gusev, V.F. Shul'gin, O.V. Konnic // Inorg. Chim. Acta. -2011. - V.376. - P.509 - 514.

55. Diana, R. The Role of Zinc(II) Ion in Fluorescence Tuning of Tridentate Pincers: A Review / R. Diana, B. Panunzi // Molecules. – 2020. – V. 25. – P. 4984.

56. Marchetti F. Coordination chemistry of pyrazolone-based ligands and applications of their metal complexes / F. Marchetti, C. Pettinari, C. Di Nicola // Coord. Chem. Rev. -2009. - P.401. - P.213069.

57. Shim, J. Phosphorene/rhenium disulfide heterojunction-based negative differential resistance device for multi-valued logic / J. Shim, S. Oh, D.-H. Kang, S.-H. Jo, M.H. Ali, W.-Y. Choi, K. Heo, J. Jeon, S. Lee, M. Kim, Y.J. Song, J.-H. Park //Nature Communications. – 2016. – V. 7. – P. 13413.

58. Liu, Y. Resistive switching memory based on organic/inorganic hybrid perovskite materials / Y. Liu, L. Fushan et al. // Vacuum. – 2016. – V. 130. – P. 109 – 112.

59. Malik, V. Temperature dependent negative differential resistance behavior in multiferroic metal organic framework  $(CH_3)_2NH_2$  Mn  $(HCOO)_3$  crystals / V. Malik, S. Maity, R. Chatterjee // Organic Electronics. – 2018. – V. 56. – P. 5 – 10.

60. Tonouchi, D. Negative differential resistance in the Peierls insulating phases of TTF-TCNQ / D. Tonouchi, M.M. Matsushita, K. Awaga // Physical Review B. -2017. - V. 96. - N. 4. - P. 045116.

61. Yan, Z.B. Resistance switching memory in perovskite oxides / Z.B. Yan, J.-M. Liu // Annals of Physics. – 2015. – V. 358. – P. 206 – 224.

62. Zhou, G. Coexistence of Negative Differential Resistance and Resistive Switching Memory at Room Temperature in TiO / G. Zhou, S. Duan, P. Li, B. Sun, B. Wu, Y. Yao et al. // Advanced Electronic Materials. – 2018. – V. 4. – N. 4. – P. 1700567.

63. Li, P. An unusual mechanism for negative differential resistance in ferroelectric nanocapacitors: polarization switching-induced charge injection followed by charge trapping / P. Li, Z. Huang, Z. Fan, Q. Luo, C. Chen, D. Chen et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. -2017. - V. 9. - N. 32. - P. 27120 - 27126.

64. Zhu, S. Mechanism analysis of a flexible organic memristive memory with capacitance effect and negative differential resistance state / S. Zhu, B. Sun, S. Ranjan, X. Zhu, G. Zhou et al. // APL Materials. -2019. -V. 7. -N. 8. -P. 081117.

65. Гусев, А.Н. N-образные вольт-амперные характеристики гибридных органических материалов на основе цинковых комплексов / А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага // Письма в ЖТФ. – 2021. – Т. 47, № 8 – С. 3 – 6.

66. Sariciftci, N. S. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to Buckminsterfullerene / N. S. Sariciftci // Science. – 1992. – № 258. – P. 1474–1476.

67. Nelson, J. Organic photovoltaic films / J. Nelson // Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2002. – V. 6. – N. 1. – P. 87 – 95.

68. Scheblykin, I. G. Excited State and Charge Photogeneration Dynamics in Conjugated Polymers / I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits, V. Gulbinas et al. // J. Phys. Chem. B. – 2007. – V. 111. – P. 6303 – 6321.

69. Jailaubekov, A. E. Hot charge-transfer excitons set the time limit for charge separation at donor/acceptor interfaces in organic photovoltaics / A. E. Jailaubekov // Nature Materials. -2013.  $-N_{2}$  12. -P. 66 -73.

70. Bakulin, A. A. The role of driving energy and delocalized states for charge separation in organic semiconductors / A. A. Bakulin // Science. – 2012. – № 335. –P. 1340–1344.

71. Chen, K. Ultrafast photoluminescence spectroscopy resolves charge photogeneration via delocalized hot excitons in polymer:fullerene photovoltaic blends / K. Chen // Journal of the American Chemical Society. -2013.  $-N_{2}$  135. -P. 18502–18512.

72. Yang, C. Y. Morphology of composites of semiconducting polymers mixed with  $C_{60}$  / C. Y. Yang, A. J. Heeger // Synthetic Metals. – 1996. – V. 83. – N. 2. – P. 85 – 88.

73. Chaban, V. V. Covalent Linking Greatly Enhances Photoinduced Electron Transfer in Fullerene-Quantum Dot Nanocomposites: Time-Domain Ab Initio Study / V. V. Chaban, V. V. Prezhdo, O. V. Prezhdo // The Journal of Physical Chemistry Letters. -2012. - V. 4. - N. 1. - P. 1 - 6.

74. Stewart, M. H. Competition between Förster Resonance Energy Transfer and Electron Transfer in Stoichiometrically Assembled Semiconductor Quantum Dot–Fullerene Conjugates / M. H. Stewart, A. L. Huston, A. M. Scott et al. // ACS Nano. -2013. - V. 7. - N. 10. - P 9489–9505.

75. Katz, E. A. Nanostructured materials for solar energy conversion / E. A. Katz // Amsterdam: Elesevier. -2006. - P.600 c.

76. Varshney, G. Grid connected solar PV system using carbon material based DYE sensitized solar cells / G. Varshney, D. S. Chauhan et al. // Materials Today: Proceedings. -2020. – P. 2214785320303369.

77. Milan, R. Zinc phthalocyanines as light harvesters for  $SnO_2$ -based solar cells: a case study / R. Milan, G. Singh Selopal, M. Cavazzini, S. Orlandi, R. Boaretto et al. // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – P. 1176.

78. Yonehara, H. Dark and photoconductivity behavior of  $C_{60}$  thin films sandwiched with metal electrodes / H. Yonehara, C. Pac // Applied Physics Letters. – 1992. – V. 61. – N. 5 - P. 575 - 576.

79. Koltun, M. Solar cells from carbon / M. Koltun, D. Faiman, S. Goren et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. -1996. -V. 44. -N. 4. -P. 485 -491.

80. Chen, K. M. The bias-temperature effect in a rectifying Nb/C<sub>60</sub>/p-Si structure: evidence for mobile negative charges in the solid C<sub>60</sub> film / K. M. Chen, Y. Q. Jia, S. X. Jin et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1994. – V. 6. – N. 27. – P. 367 – 372 81. Kita, K. Photovoltage generation of Si/C<sub>60</sub> heterojunction / K. Kita, C. Wen, M. Ihara, K. Yamada // Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 79. – N. 5. – P. 2798 – 2800.

82. Kita, K. Estimation of the interface states density of a Si/C<sub>60</sub> heterojunction by frequency-dependent capacitance–voltage characteristics / K. Kita, M. Ihara, K. Sakaki, K. Yamada // Journal of Applied Physics. -1997. - V. 81. - N. 9. - P. 6246 - 6251.

83. Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell / C.W. Tang // Applied Physics Letters. – 1986. – V. 48. – N. 2. – P. 183 – 185.

84. Cnops, K. 8.4% efficient fullerene-free organic solar cells exploiting long-range exciton energy transfer / K. Cnops, B. P. Rand, D. Cheyns et al. // Nature Communications. -2014. -V. 5. -N. 1. -P. 1 -6.

85. O'Regan, B. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films / B. O'Regan, M. Grätzel // Nature. – 1991. – V. 353. – N. 6346. – P. 737 – 740.

86. Peet, J. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols / J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates et al. // Nature Materials. -2007. - V. 6. - N. 7. - P. 497 - 500.

87. Dou, L. 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research / L. Dou, J. You, Z. Hong et al. // Advanced Materials. – 2013. – V. 25. – N. 46. – P. 6642 – 6671.

88. Riedel, I. Effect of temperature and illumination on the electrical characteristics of polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells / I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov et al. // Adv. Funct. Mater. -2004. - V. 14 - P. 38 - 44.

89. Brabec, C. J. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells / C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner et al. // Advanced Functional Materials. – 2001. – V. 11. – N. 5. – P. 374 – 380.

90. Shaheen, S. E. 2.5% efficient organic plastic solar cells / S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci et al. // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – N. 6. – P. 841 – 843.

91. Zhang, Y-X. Synergetic Transparent Electrode Architecture for Efficient Nonfullerene Flexible Organic Solar Cells with >12% Efficiency / Y-X. Zhang, J. Fang, W. Li et al. // ACS Nano. – 2019. – V. 13. – P. 4686 – 4694.

92. Xie, S. Effects of processing additives in non-fullerene organic bulk heterojunction solar cells with efficiency >11% / S. Xie, J. Wang, R. Wang et al. // Chinese Chemical Letters. -2019. - V. 30. - N. 1. - P. 217 - 221.

93. Brabec, C. J.Production Aspects of Organic Photovoltaics and Their Impact on the Commercialization of Devices / C. J. Brabec, J. A. Hauch, P. Schilinsky, C. Waldauf // MRS Bulletin. -2005. - V. 30. - N. 1. - P. 50 - 52.

94. Елецкий, А. В. Фуллерены / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1993. – Т. 163. – Вып. 2. – С. 33 – 60.

95. Haufler, R. E. Efficient production of  $C_{60}$  (buckminsterfullerene),  $C_{60}H_{36}$ , and the solvated buckide ion / R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai // J. Phys. Chem. – 1990. – V. 94. – P. 8634 – 8636.

96. Ito, T. Facile Synthesis of [6,6]-Phenyl- $C_{61}/_{71}$ -Butyric Acid Methyl Esters via Sulfur Ylides for Bulk-Heterojunction Solar Cell / T. Ito, T. Ohno, T. Iwai et al. // Synlett. – 2013. – V. 24. – N. 15. – P. 1988 – 1992.

97. Андреев, С.М. Эффективный способ получения водных нанодисперсий фуллерена С<sub>60</sub> / С.М. Андреев, Д.Д. Пургина, Е.Н. Башкатова // Российские нанотехнологии. – 2014. – № 7. – С. 24 – 30.

98. Шевченко, А.И. Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом из резиносодержащих отходов / А.И. Шевченко, К.В. Работягов, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, Л.А. Батиашвили // Вестник ТГУ. – 2017. – Т.22. – Вып.2. – С. 25-32.

99. Гусев, А.Н. Вольтамперные характеристики и фотоэлектрический эффект гетероструктур фуллерен С<sub>60</sub> – 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина / А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45. – № 19. – С. 40–43.

100. CrystalStructure 4.0: Crystal Structure Analysis Package, Rigaku Corporation (2000-2011). Tokyo 196-8666, Japan

101. SMART (Control) and SAINT (Integration) Sofware, Version 5.0, Bruker AXS Inc., Madison(WI), 1997.

102. Sheldrick, G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures / G.M. Sheldrick. - University of Göttingen, Göttingen (Germany), 1997.

103. Sheldrick, G.M. A short history of SHELX / G.M. Sheldrick // Acta Crystallogr. – 2008. – V. A64. – P. 112-122

104. Crystallography Open Database [Электронный ресурс] // Режим доступа: http://www.crystallography.net.

105. Мазинов, А. С. Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства при осаждении из раствора / А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, А.И. Шевченко // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2018. – Т. 15, №4. – С. 85 – 92.

106. Мазинов, А.С. Изменение спектральных характеристик и проводимости плёнок фуллерена в зависимости от типа растворителя / А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко // Прикладная физика. – 2020. – № 2. – С. 64-70.

107. Мазинов А.С., Спектральные и проводящие характеристики тонкопленочных структур на основе фуллерена / А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.И. Шевченко, Н.Э. Арутинов, А.С. Тютюник // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2019. – Т. 16, № 2. – С. 48 – 58. 108. Ruoff, R. S. Solubility of fullerene (C<sub>60</sub>) in a variety of solvents / R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents // The Journal of Physical Chemistry. – 1993. – V. 97. – N. 13. – P. 3379 – 3383.

109. Hansen, C. M. Using Hansen solubility parameters to correlate solubility of  $C_{60}$  fullerene in organic solvents and in polymers / C. M. Hansen, A. L. Smith // Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 1591 – 1597.

110. Безмельницын, В.Н. Фуллерены в растворах / В.Н. Безмельницын, А.В. Елецкий, М.В. Окунь // Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – Вып. 11. – С. 1196 – 1219.

111. Mazinov, A.S. Absorbing and Conductive Properties of Thin Fullerene and Aluminum Films / A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko, I. Sh. Fitaev, V.M. Vasilchenko // Актуальные проблемы электронного приборостроения (АПЭП-2020): сборник трудов 14-ой Международной конференции, Саратов, сентябрь 2020 г. – Саратов, 2020. – С. 47-50.

112. Работягов, К. В. Сравнительная характеристика тонкопленочных фуллеренсодержащих структур / К.В. Работягов, А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, А.И. Шевченко, И.О. Иванченко, Н.Э. Арутинов // Учёные записки

Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия. – 2019. – Т. 5, № 2. – С. 210 – 218.

113. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси // М.: Мир. – 1965. – С. 216.

114. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил // М.: Мир. – 1977. – С. 592.

115. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия / А. Смит // М.: Мир. – 1982. – С. 327. 116. Браун, Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери // М.: Мир. – 1992. – С. 300.

117. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото // М.: Мир. – 1966. – С. 411.

118. Аксенова, В.В. Исследование структурных изменений в системах С<sub>60</sub>-толуол и С<sub>70</sub>-толуол методом ИК-Фурье спектроскопии / В.В. Аксенова, Р.М. Никонова, В.И. Ладьянов // ЖФХ. – 2013. – Т. 87. – № 6. – С. 1012 – 1018.

119. Прэч, Э. Определение строения органических соединений / Э. Прэч, Ф.

Бюльманн, К. Аффольтер // М.: Мир. – 2006. – С. 402.

120. Minaeva, V. A. Study of structure and spectral characteristics of the binuclear zinc complex with (E)-2-({2-[3-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl]phenylimino}methyl)phenol / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov et al. // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – V. 81. – N. 11. – P. 2332 –2344.

121. Подавалова, О.П. Спектроскопия атомов и молекул. Лабораторный практикум / О.П. Подавалова, Н.Э. Лямкина // Красноярск. – 2007. – С. 153.

122. Мазинов, А. С. Оптические характеристики плёнок фуллерена и фуллеренсодержащего материала, полученных с использованием различных растворителей / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, Н.И. Карпенко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, И.Ш. Фитаев // Оптика спектроскопия конденсированных сред (ОСКС-2019): сборник трудов XXV Международной конференции, Краснодар, сентябрь 2019 г. – Краснодар, 2019. – С. 323 – 328.

123. Тютюник, А.С. Исследование люминесцентных свойств и оценка квантовой эффективности углеродных и органических материалов / А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, А.С. Мазинов // Оптика спектроскопия конденсированных сред (ОСКС-2020): сборник трудов XXVI Международной конференции, Краснодар, сентябрь 2020 г. – Краснодар, 2020. – С. 76 – 81.

124. Тютюник, А. С. Исследование спектральных и проводящих свойств наноструктурированных углеродных и органических плёнок / А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Н.И. Карпенко // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КРЫМИКО-2020): сборник трудов 30-ой Международной конференции, Севастополь, сентябрь 2020 г. – Севастополь, 2020. – С. 295 – 296.

125. Culbert, J. A. Sensory profiles and consumer acceptance of different styles of Australian Moscato / J. A. Culbert, R. Ristic, L. A. Ovington et al. // Australian Journal of Grape and Wine Research. -2017. - V. 24. - N. 1. - P. 96-104.

126. Gusev, A.N. Synthesis, structure, and photoluminescence of 5-phenyl-2-pyridyl-5,6-dihydro[1,2,4]triazolo[1,5-c]quinazolines. / A.N. Gusev, V.F. Shul'gun, Z.M. Topilova, S.B. Meshkova // Chem. Bull. – 2021. – V. 61. – N. 1. – P. 95.

127. Ishida, H. Recent advances in instrumentation for absolute emission quantum yield measurements / H. Ishida, S. Tobita, Y. Hasegawa, R. Katoh, K. Nozaki // Coordination Chemistry Reviews. – 2010. – V. 254. – P. 2449 – 2458.

128. De Mello, J. C. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency / J. C. De Mello, H. F. Wittmann, R. H. Friend // Advanced Materials. -1997. - V. 9. - N. 3. - P. 230 - 232.

129. Binnemans, K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // Chemical Reviews. – 2009. – V. 109. – N. 9. – P. 4283 – 4374.

130. Valdes, L. B. Resistivity Measuremants on Germanium for Transistors / L. B. Valdes // Proc. IRE. -1954. -V. 42. -P. 420 - 427.

131. Бурлаков, Р.Б. К вопросу об измерении удельного сопротивления проводящих слоев четырехзондовым методом / Р.Б. Бурлаков, В.С. Ковивчак // Вестн. Ом. унта. – 2014. – № 2 – С. 59 – 68.

132. Мазинов, А.С. Возможности псевдолегирования фуллеренов аморфным углеродом / А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, Н.И. Карпенко // СВЧтехника и телекоммуникационные технологии (КРЫМИКО-2018): сборник трудов 28-ой Международной конференции, Севастополь, сентябрь 2018 г. – Севастополь, 2018. – С. 1022 – 1026

133. Филиппов, В.В. Четырехзондовый метод совместных измерений компонент тензора удельной электропроводности и коэффициента Холла анизотропных полупроводниковых пленок / В.В. Филиппов // Приборы и техника эксперимента. – 2012. – № 1. – С. 112 – 117.

134. Мазинов, А. С. Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства при осаждении из раствора / А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник, А.И. Шевченко // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2018. – Т. 15, №4. – С. 85 – 92.

134. Генератор на элементах Пельтье. [Электронный ресурс] // halzen. – 2020. – Режим доступа: http://halzen.ru.

135. Kotova, O.V. Zinc(II) complexes with Schibases derived from ethylenediamine and salicylaldehyde: The synthesis and photoluminescent properties / O.V. Kotova, S.V. Eliseeva, A.S. Averjushkin et al. // Chem. Bull. Int. Ed. – 2008. – V. 57. – P. 1880 – 1889.

136. Xie, W. Experimental Characterization of Charge and Exciton Transport in Organic Semiconductors / W. Xie, S.M. Menke, C.D. Frisbie et al. // Materials and Energy. -2016. - V. 1. - P. 231 - 291.

137. Komova, N.N. Conductivity at alternating current of thin films of polychloroprene formed in electric field / N.N. Komova // Fine Chemical Technologies. -2018. - V. 13. - N. 1. - P. 75 - 92.

138. Saini, P. Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes / P. Saini, M. Aror // New Polymers for Special Applications. – 2012. – P. 71 – 112.

139. Qin, F. A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles / F. Qin, C. Brosseau // Journal of Applied Physics. -2012. -V. 111. -N. 6. -P. 061301.

140. Shah, J. M. Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors (n $\gg$ 2.0) in AlGaN/GaN p-n junction diodes / J. M. Shah, Y. Li, T. Gessmann, E. F. Schubert // Appl. Phys. – 2003. – V. 94. – P. 2627.

141. Demirezen, S. Effect of series resistance and interface states on the I–V, C–V and G/ $\omega$ –V characteristics in Au/Bi-doped polyvinyl alcohol (PVA)/n-Si Schottky barrier diodes at room temperature / S. Demirezen, Z. Sönmez, U. Aydemir, Ş. Altındal // Current Applied Physics. – 2012. – V. 12. – N. 1. – P. 266 – 272.

142. Lengyel, G. Schottky Emission and Conduction in Some Organic Insulating Materials / G. Lengyel // Journal of Applied Physics. -1966. - V. 37. - N. 2. - P. 807 - 810.

143. Плотников, В.В. Исследование механизмов проводимости композиционных наноматериалов на основе многослойных плёночных структур Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> / B.B. Плотников, А.В. Дроздовский, Г.А. Шишмакова // Научное обозрение. Технические науки. – 2014. – № 2. – С. 110 – 110.

144. Rusu, M. High-field electrical conduction in thin-film sandwich structures of the metal/organic semiconductor/metal type / M. Rusu, G. I. Rusu // Applied Surface Science. – 1998. – V. 126. – P. 246 – 254.

145. Плотников, В.В. Исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик тонкопленочных конденсаторов на основе твердых растворов титаната бария стронция / В. В. Плотников, П. Ю. Белявский // Известия высших учебных заведений России, Радиоэлектроника. – 2016. – Т. 1. – С. 38 – 43.

146. J De Leeuw, D. M. Metal-insulator-semiconductor Schottky-type diodes of doped thiophene oligomers / D. M. J De Leeuw, E. J. Lous // Synthetic Metals. -1994. - V. 65. - N. 1. - P. 45 - 53.

147. Gruzdev, M.S. Synthesis and properties of triethanolamine-based salts with mineral and organic acids as protic ionic liquids / M.S. Gruzdev, L.E. Shmukler, N.O. Kudryakova et al. // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – V. 249. – P. 825 – 830.

148. Chang, S.-T. Electrical conduction mechanism in high-dielectric-constant (Ba0.5, Sr0.5)TiO3 thin films / S.-T. Chang, J. Y. Lee // Applied Physics Letters. – 2002. – V. 80. – N. 4. – P. 655 – 657.

149. Laidler, K.J. The development of the Arrhenius equation / K. J. Laidler // Journal of Chemical Education. -1984. - V. 61. - N. 6. - P. 494.

150. Цэндин, К. Д. Неустойчивости с S- и N-образными вольт-амперными характеристиками и фазовые переходы в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и полимерах / К.Д. Цэндин, Э.А. Лебедев, А.Б. Шмелькин // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – Вып. 3. – С. 427 – 432.

151. Scott, J.C. Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials / J.C. Scott, L.D. Bozano // Advanced Materials. – 2007. – V. 19. – N. 11. – P. 1452 – 1463.

152. Никитенко, В. Р. Переходный ток в тонких слоях неупорядоченных F транспорта носителей заряда / В.Р. Никитенко, А. П. Тютнев // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41. – Вып. 9. – С. 1118 – 1125..

153. Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов // М.: Наука. – 1977. – С. 366.

154. Евишев, А. В. Определение ширины запрещенной зоны в карбиде кремния оптическим методом [Электронный ресурс] / А. В. Евишев, С. В. Ивенин // Огаревonline. – 2014. – №22. – Режим доступа: http://journal.mrsu.ru/arts/opredelenie-shirinyzapreshhennojj-zony-v-karbide-kremniya-opticheskim-metodom

155. Евстропьев, С.К. Влияние молекулярного веса поливинилпирролидона на структуру, спектральные и нелинейно-оптические свойства композиционных материалов, содержащих наночастицы CdS/ZnS / С. К. Евстропьев, А. С. Кулагина, К. С. Евстропьев // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – Вып. 5. – С. 608 – 614.

156. Мурадов, М. Б. Влияние термического отжига на структуру и оптические свойства наночастиц сульфида меди, сформированных в объеме полимерной матрицы / М. Б. Мурадов, Г. М. Эйвазова, Я. М. Елчиев // Прикладная физика. – 2010. – № 5. – С. 94 – 97.

157. Tan, S.T. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition / S.T. Tan, B.J. Chen, X.W. Sun, W.J. Fan, H.S. Kwok, X.H. Zhang, S.J. Chua // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – P. 013505.

158. Sze, J S.M. Physics of Semiconductor Devices / J S.M. Sze // Wiley. – 1981. – NewYork.

159. Tüzün Özmen, Ö. Electrical and interfacial properties of Au/P3HT:PCBM/n-Si Schottky barrier diodes at room temperature / Ö. Tüzün Özmen, E. Yağlıoğlu, // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2014. – V. 26. – P. 448 – 454.

160. J Dhifaoui, H. Optical, electrochemical and electrical properties of p-N,N-dimethylamino-benzylidene-malononitrile thin films / H. J Dhifaoui, W. Aloui, A. Bouazizi // Materials Research Express. – 2020. – V. 7. – N. 4. – P. 045101.

161. Pandey, R.K. Enhancement in performance of polycarbazole-graphene nanocomposite Schottky diode / R.K. Pandey, A.K. Singh, R. Prakash // AIP Advances. – 2013. – V. 3. – N. 12. – P. 122120.

162. J Gupta, R. K. Fabrication and electrical characterization of Au/p-Si/STO/Au contact / R. K. J Gupta, K. Ghosh, P. K. Kahol //Current Applied Physics. – 2009. – V. 9. – N. 5. – P. 933 – 936.

163. J Zhu, M. Experimental and theoretical investigation of MEH-ppv based Schottky diodes / M. J Zhu, T. Cui, K. Varahramyan // Microelectronic Engineering. -2004. - V. 75. -N. 3. -P. 269 - 274.

164. J Rathore, P. Investigation of the optical and electrical characteristics of solutionprocessed poly (3 hexylthiophene) (P3HT): multiwall carbon nanotube (MWCNT) composite-based devices / P. J Rathore, C. M. S. Negi, A. S. Verma, A. Singh, G. Chauhan, A. R. Inigo, S. K. Gupta // Materials Research Express. – 2017. – V. 4. – N. 8. – P. 085905.

165. Schilinsky, P. Simulation of light intensity dependent current characteristics of polymer solar cells / P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch, C. J. Brabec // J. Appl. Phys. – 2004. – V. 95. – P. 2816 – 2819.

166. Brabec, C. J. Organic photovoltaics: technology and market / C. J. Brabec // Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. – 2004. – V. 83. – P. 273 – 292.

167. Wolf, M. Investigation of the double exponential in the current—Voltage characteristics of silicon solar cells / M. Wolf // IEEE Transactions on Electron Devices. -1977. - V. 24. - N. 4. - P. 419 - 428.

168. Koster, L. J. Light intensity dependence of open-circuit voltage of polymer: fullerene solar cells / L. J. Koster, V. D. Mihailetchi, R. Ramaker et al. // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V. 86. – P. 123509.

169. Brabec, C. J. Plastic solar cells / C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen // Adv. Funct. Mater. -2001. - V. 11. - P. 15 - 26.

170. Ушаков, А.В. Исследование эффективности резонансно-туннельного метода для контроля концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах / А. В. Ушаков, М. Н. Баршутина, С. Н. Баршутин // Вестник ТГТУ. – 2015. – Т. 21. – № 3. – С. 526 – 531.

171. Ziminov, V.M. The rectifying properties of  $C_{60}$  fullerene-based structures / V. M. Ziminov, I. B. Zakharova // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. -2012. -V. 146. -N. 2. -P. 18 -21.

172. Тютюник, А.С. Выпрямляющие свойства гетероструктур на основе фуллерена и гибридного цинкового комплекса / А.С. Тютюник // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2021. – Т.18, № 2. – С. 56 – 61.