

УДК 537.9, 547, 548,75

PACS: 61.48.+c, 61.66.Hq, 73.61.-t

## 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

*Методом полива из раствора получена гетероструктура, состоящая из тонких пленок фуллерена  $C_{60}$  и гидразона (4-хлорбензоилгидразона 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она). Описан синтез и методика получения гидразона. Выполнен поочередный анализ ИК-спектроскопии первичных пленок углерода и органического материала. Методом атомно-силовой микроскопии получены изображения рельефа поверхности тонкой пленки  $C_{60}$  на стеклянной подложке. Приведены вольтамперные характеристики однослойных тонкопленочных структур фуллерена и гидразона с контактной обвязкой ИТО–алюминий. Показано, что экспериментальные структуры имеют выпрямляющие световые характеристики, тогда как темновые зависимости тока от напряжения обладают симметричным характером и меньшими значениями по току на два порядка.*

*Ключевые слова:* морфология поверхности, атомно-силовая микроскопия, тонкие проводящие пленки, фуллерен, гидразон, фотоэлектрический эффект.

**Ссылка:** Гусев А. Н., Мазинов А. С., Шевченко А. И., Тютюник А. С., Гурченко В. С., Брага Е. В. // Прикладная физика. 2019. № 6. С. 48.

**Reference:** A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko, and E. V. Braga, Prikl. Fiz., No. 6, 48 (2019).

### Введение

Перенос акцента в исследовательских работах в область органической электроники обусловлен широкими возможностями создания разнообразных форм и структур, свойства которых как минимум на порядок превосходят возможности самых современных полупроводниковых материалов. Органические материалы привлекательны для фотогальваники благодаря возможности создания ультратон-

ких «гибких» солнечных элементов [1]. А простота и дешевизна их нанесения в сумме с высокой скоростью производства являются качественным показателем рентабельности таких элементов в ближайшем будущем [2, 3].

В оптоэлектронике, особенно в лабораторных исследованиях, применяется значительное количество органических соединений. Одними из таких веществ являются гидразоны [4–6]. Многие из них обладают способностью переноса заряда и люминесценцией [7]. В то же время фуллерен зарекомендовал себя в качестве сильного акцептора [8], в том числе в составе тонкопленочных структур. Он обладает достаточно ярко выраженными нелинейно-оптическими свойствами, в сумме с производными гидразона демонстрируя себя как перспективный акцептор для фотовольтаики [9, 10]. Именно исходя из рассмотренных предпосылок, достаточно интересным является попытка создания тонкопленочной гетероструктуры на основе фуллерена  $C_{60}$  и 4-хлорбензоилгидразона 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (гидразона, hydrazone).

Гусев Алексей Николаевич, профессор, д.х.н.  
Мазинов Алим Сеит-Аметович, доцент, к.т.н.  
Шевченко Алексей Иванович, ассистент, к.ф.-м.н.  
Тютюник Андрей Сергеевич, аспирант.  
Гурченко Владимир Сергеевич, аспирант.  
Брага Елена Владимировна, аспирант.  
Крымский федеральный университет  
им. В. И. Вернадского.  
Россия, 295007, Республика Крым, г. Симферополь,  
просп. Вернадского, 4.  
E-mail: mazinovas@cfuv.ru

Статья поступила в редакцию 8 октября 2019 г.

© Гусев А. Н., Мазинов А. С., Шевченко А. И., Тютюник А. С., Гурченко В. С., Брага Е. В., 2019

Целью данной работы является исследование электрофизических свойств тонкопленочной гетероструктуры на основе фуллерена и гидразона, а также анализ ИК-спектроскопии и рельефа поверхности методом атомно-силовой микроскопии.

### Синтез, осаждение и анализ рельефа поверхностей углеродных и органических пленок

Гидразон синтезировался по следующей методике. Растворяли 2 ммоль 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она при перемешивании и нагревании в 25 мл 96%-этанола. К полученному раствору добавляли 2 ммоль соответствующего гидразида 4-хлорбензойной кислоты при дальнейшем перемешивании и при нагревании в течение 1–2 часов до образования осадка. Образовавшийся осадок оставляли на ночь под маточным раствором, затем отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. В результате получили 680 мг целевого продукта с выходом 96 % (синтез проведен аналогично [11]). Полученное соединение охарактеризовано по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Фуллерен  $C_{60}$  был получен методом распыления графита [12, 13].

Для получения тонких пленок фуллерена и гидразона были приготовлены растворы из соответствующих твердотельных заготовок. В качестве растворителя для фуллерена использовался тетрахлорметан, а для гидразона применялся хлороформ. Для изучения оптических и проводящих свойств полученные рас-

творы  $C_{60}$  и гидразона были нанесены методом полива из раствора на стеклянные и проводящие подложки [9].

Для анализа однородности и шероховатости поверхности первоначально каждая из составляющих гетероструктур отдельно исследовалась резонансной оптической спектроскопией. В сравнении с пленками гидразона, пленки, осажденные из растворов фуллеренов, отличались наличием отдельных микрочастиц, размеры которых достигали единиц-десятков микрометров. После выявления общих закономерностей геометрии поверхности детальный анализ формирования пленок осуществлялся методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) в виде атомно-силовой микроскопии (АСМ). При этом для увеличения скорости сканирования микроскоп СЗМ NT-MDT НАНОЭДЬЮКАТОР II был настроен на плоскостное разрешение порядка 50 нм, тогда как ошибка по вертикали составила 2 нм. Неоднородности, требующие бóльшей детализации, дополнительно сканировались микроскопом СЗМ NT-MDT NTEGRA при точности 20 нм в плоскости перемещения кантилевера и 0,02 нм при его поднятии.

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 АСМ-изображении. Атомно-силовое сканирование позволило детально изучить рельеф выбранных участков образовавшихся структур (см. рис. 1).

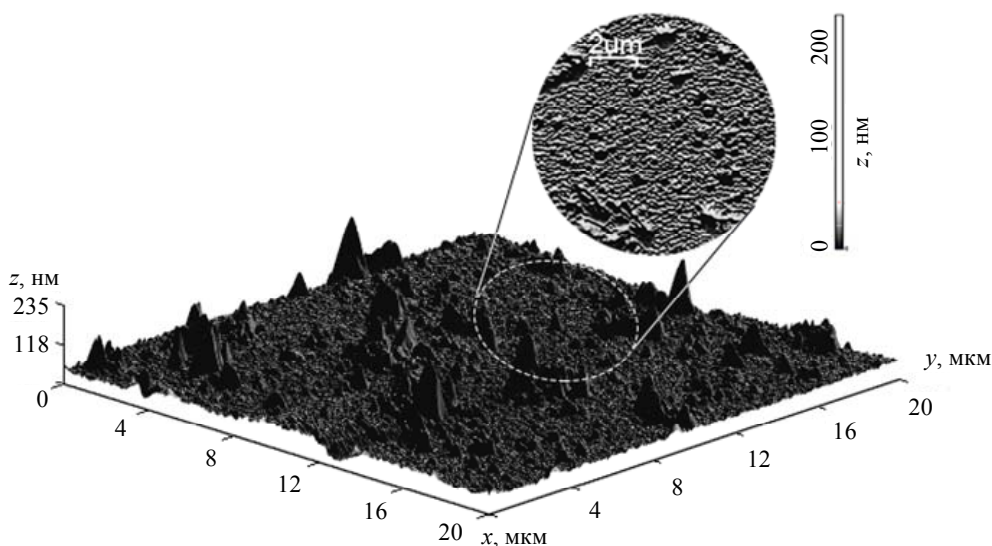


Рис. 1. Рельеф  $C_{60}$ , полученный методом АСМ-сканирования.

При этом анализ базисного рельефа показал 10%-перепад высот. Максимальная разность высот составила  $\sim 200$  нм, средняя шероховатость – 15 нм, среднеквадратичная шероховатость – 20 нм. Наличие относительно высоких пиков обусловлено спецификой формирования углеродного покрытия на стеклянной подложке. Поэтому геометрию исследуемых участков можно охарактеризовать как относительно равномерную поверхность с отдельно встроенными островковыми образованиями.

### ИК-спектроскопия

Результаты ИК-спектроскопии представлены на рис. 2.

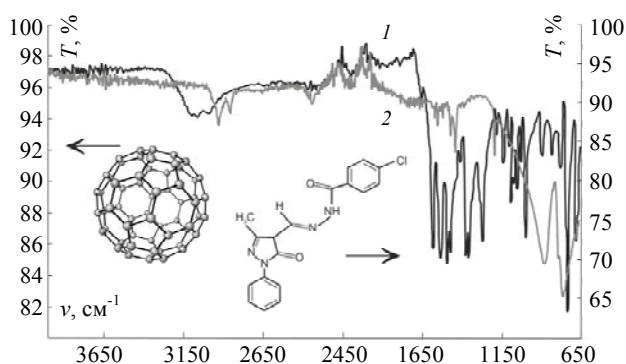


Рис. 2. Спектр пропускания в среднем ИК-диапазоне: кривая 1 – для 4-хлорбензоилгидразона 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она; кривая 2 – для фуллерена  $C_{60}$ .

Качественный состав материалов, входящих в гетероструктуры, определялся спектральными зависимостями коэффициента пропускания  $T$  в области частот  $\nu = 4000\text{--}650$   $\text{cm}^{-1}$ , полученными с использованием ИК-Фурье спектрометра Agilent Cary 630 FTIR. В целом, указанное органическое соединение

имеет сложный спектр поглощения с наличием большого количества полос, возникающих под влиянием колебаний структурных фрагментов молекул. При  $3400\text{--}2800$   $\text{cm}^{-1}$  следует отметить воздействие валентных колебаний N-H- и C-H-групп молекулы. Полосы поглощения в диапазоне  $1660\text{--}1480$   $\text{cm}^{-1}$  связаны с влиянием различных фрагментов молекулы со связями C=O, C=N, а также углеродных групп бензольных колец. При  $1380\text{--}1250$   $\text{cm}^{-1}$  поглощение электромагнитного излучения обусловлено наличием колебаний N-H, C-N и C-H в метильном фрагменте. В случае больших длин волн ( $1190\text{--}750$   $\text{cm}^{-1}$ ) наличие полос поглощения можно отождествить с влиянием деформационных колебаний C-H-групп и валентных C-Cl-групп бензольного кольца [14].

Для  $C_{60}$  сдвоенный пик в интервале  $3000\text{--}2800$   $\text{cm}^{-1}$  обусловлен поглощением  $C_{sp^3}\text{--}H$ . Выражен пик при  $1457$   $\text{cm}^{-1}$ , также характерный для связи  $C_{sp^3}\text{--}H$ . Стоит отметить наличие специфических полос поглощения чистого фуллерена  $C_{60}$ , а именно,  $1428$   $\text{cm}^{-1}$  и  $1183$   $\text{cm}^{-1}$ . Также был обнаружен пик  $750$   $\text{cm}^{-1}$ , характерный для  $C_{sp^3}\text{--}Cl$  [15].

### Вольт-амперные характеристики

Вольт-амперные характеристики структур исследовались последовательно. Вначале были сняты токовые зависимости для пленок чистого  $C_{60}$ , полученного из раствора в тетрахлорметане и чистого гидразона – в хлороформе. Для измерения объемных сопротивлений в качестве контактной группы использовались алюминиевая подложка (Al) толщиной 120 нм и оксид индия-олова (ITO). Подробности измерений и формирования конечной гетероструктуры (в виде сэндвич-структуры) представлены на рис. 3.

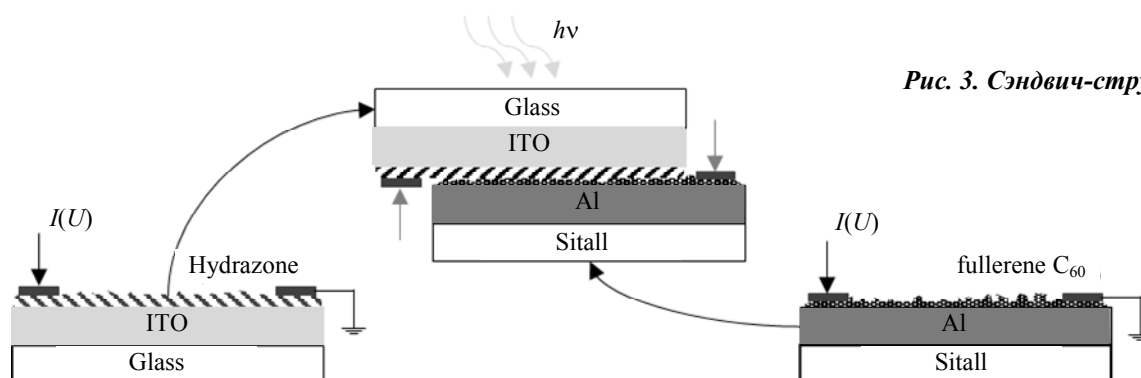


Рис. 3. Сэндвич-структура.

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

Для формирования гетероперехода фуллерен  $C_{60}$  был нанесен на алюминиевую подложку, гидразон – на стеклянную подложку с проводящим слоем оксида индия-олова (рис. 3). Стоит отметить, что нанесенный образец гидразона обладает хорошей адгезией.

На рис. 4 представлены темновые и световые вольт-амперные характеристики фуллерена  $C_{60}$ , органического материала – гидразона и гетероструктуры Al- $C_{60}$ -Hydrazone-ITO. Темновая вольтамперная характеристика  $C_{60}$  (вставка рис. 4) симметрична и нелинейна. При напряжении 15 В токи не превышают

0,38 нА. Сила тока при облучении  $C_{60}$  достигает 1,96 нА. Таким образом, полученные тонкопленочные структуры из чистого  $C_{60}$  обладают незначительной чувствительностью к излучению с увеличением по току до 5 раз. Функциональный слой чистого гидразона характеризуется проводимостью  $(2-4) \times 10^{-7}$  См и не имеет светочувствительности.

Темновая вольт-амперная характеристика гетероструктуры симметрична и нелинейна, при напряжении 15 В токи не превышают 2,2 нА, тогда как при облучении исследуемой структуры характеристика несимметрична, токи достигают 57 нА (см. рис. 4). Добавление гидразона позволило значительно усилить оптоэлектронные свойства тонкопленочной структуры фуллерена  $C_{60}$ : 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 исследуемых материалов и требующего дальнейших исследований.

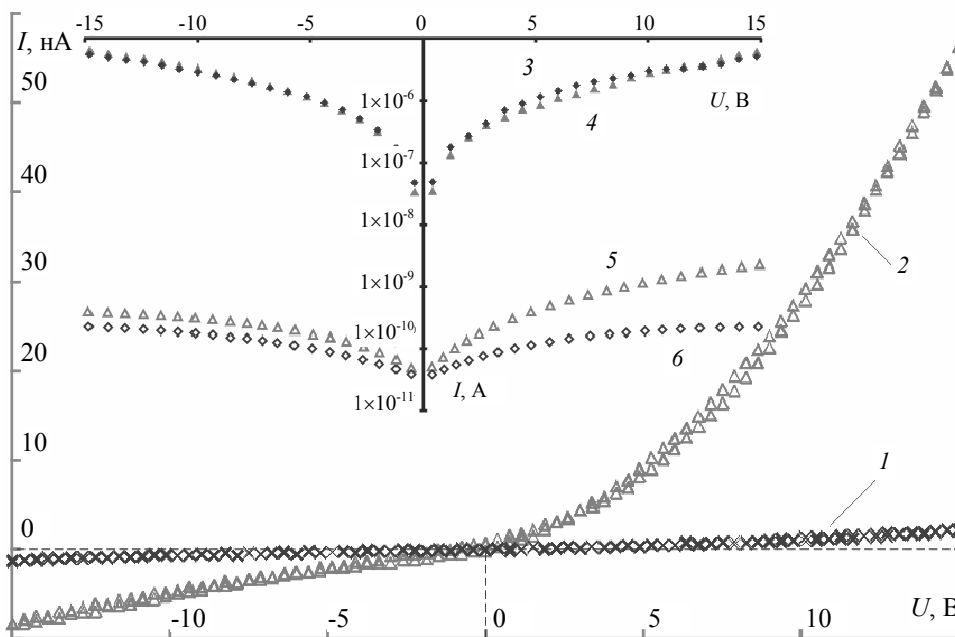


Рис. 4. Темновые (1) и световые (2) вольт-амперные характеристики гетероструктуры Al- $C_{60}$ -Hydrazone-ITO, вставка – темновые (3) и световые (4) вольт-амперные характеристики Hydrazone; темновые (5) и световые (6) вольтамперные характеристики  $C_{60}$ .

### Заключение

Ключевым результатом проведенного исследования можно считать демонстрацию возможности построения потенциального

барьера на основе фуллерена  $C_{60}$  и гидразона (4-хлорбензоилгидразона 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она).

Анализ рельефа поверхности показал разветвленную геометрию органо-углеродных

структур. Углеродные составляющие формируются в виде микрочастиц, расположенных на достаточно тонких пленках, которые можно охарактеризовать как относительно однородные с отдельными островковыми образованиями. Исследование ИК-спектров органического соединения показало наличие множества пиков поглощения гидразона.

Добавление органического соединения к тонкопленочной структуре фуллерена C<sub>60</sub> позволило значительно повысить увеличение силы тока под действием оптического излучения с 5 до 29 раз.

Вольт-амперные характеристики рассмотренных гидразоно-углеродных структур показывают наличие потенциального барьера, который требует дополнительных исследований.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-1765.2019.3).*

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90038.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wallace G. G., Dastoor P. C., Officer D. L., Toor C. O. // Chem. Innov. 2000. Vol. 30. No. 4. P. 14.

2. Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J. C. // Adv. Funct. Mater. 2001. Vol. 11. No. 1. P. 15.

3. Sidir I., Sidir Y. G., Berber H., Demiray F. // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1176. P. 31.

4. Matoliukstyte A., Lygaitis R., Grazulevicius J. V., Gaidelis V., Jankauskas V., Montrimas E., Tokarski Z., Jubran N. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2005. Vol. 427. No. 1. P. 107.

5. Cappello D., Therien D. A. B., Staroverov V. N., Lagugné-Labarthe F., Gilroy J. B. // Chem.: Eur. J. 2019. Vol. 25. No. 23. P. 5994.

6. Tomkevičienė A., Gražulevičius J. V. // Materials Science (Medžiagotyra). 2011. Vol. 17. No. 4. P. 335.

7. Quirino W. G., Legnani C., Cremona M., Reyes R., Mota G. V., Weibel D. E., Rocco M. L. M. // J. Braz. Chem. Soc. 2008. Vol. 19. No. 5. P. 872.

8. Valitov M. I., Romanova I. P., Gromchenko A. A., Shaikhutdinova G. R., Yakhvarov D. G., Bruevich V. V., Dyakov V. A., Sinyashin O. G., Parashuk D. Yu. // Sol. Energ. Mat. Sol. C. 2012. Vol. 103. P. 48.

9. Гусев А. Н., Мазинов А. С., Шевченко А. И., Тютюник А. С., Гурченко В. С., Брага Е. В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 19. С. 40.

10. Urnikaite S., Malinauskas T., Gaidelis V., Gehtautis V., Jankauskas V. // Chemistry – An Asian Journal. 2012. Vol. 7. No. 3. P. 614.

11. Cigáň M., Jakusová K., Gáplovský M., Filo J., Donovalová J., Gáplovský A. // Photochem. Photobiol. Sci. 2015. Vol. 14. P. 2064.

12. Мазинов А. С., Работягов К. В., Гурченко В. С., Тютюник А. С. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2018. Т. 15. № 2. С. 86.

13. Мазинов А. С., Гурченко В. С., Тютюник А. С., Шевченко А. И. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2018. Т. 15. № 4. С. 85.

14. Прэч Э., Бюльманн Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. – М.: Мир, 2006.

15. Мазинов А. С., Гурченко В. С., Шевченко А. И., Арутинов Н. Э., Тютюник А. С. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2019. Т. 16. № 2. С. 48.

PACS: 61.48.+c, 61.66.Hq, 73.61.-r

## Research of heterojunctions based on the system of fullerene and hydrazone

*A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko, and E. V. Braga*

V. I. Vernadsky Crimean Federal University  
4 Vernadskogo Ave., Simferopol, Republic of Crimea, 295007, Russia

Received October 8, 2019

*A heterostructure consisting of thin films of fullerene C<sub>60</sub> and hydrazone (4-chlorobenzoyl-hydrazone of 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazol-5-one) has been obtained from solution.*

*The synthesis and procedure for the preparation of hydrazone have been described. A sequential analysis of IR spectroscopy of starting carbon films and an organic material has been performed. Using atomic force microscopy, the surface relief images of a thin C<sub>60</sub> film on a glass substrate have been obtained. The current-voltage characteristics of single-layer thin-film structures of fullerene and hydrazone with contact strapping ITO-aluminum have been presented. It has been shown that the experimental structures had rectifying light characteristics, while the dark current-voltage dependences had a symmetrical character and two orders of magnitude lower current values.*

**Keywords:** surface morphology, atomic force microscopy, thin conductive films, fullerene, hydrazone, photoelectric effect.

## REFERENCES

1. G. G. Wallace, P. C. Dastoor, D. L. Officer, and C. O. Too, *Chem. Innov.* **30** (4), 14 (2000).
2. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **11** (1), 15 (2001).
3. I. Sidir, Y. G. Sidir, H. Berber, and F. Demiray, *J. Mol. Struct.* **1176**, 31 (2019).
4. A. Matoliukstyte, R. Lygaitis, J. V. Grazulevicius, V. Gaidelis, V. Jankauskas, E. Montrimas, Z. Tokarski, and N. Jubran, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **427** (1), 107 (2005).
5. D. Cappello, D. A. B. Therien, V. N. Staroverov, F. Lagugné-Labarthe, and J. B. Gilroy, *Chem.: Eur. J.* **25** (23), 5994 (2019).
6. A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius, *Materials Science (Medžiagotyra)* **17** (4), 335 (2011).
7. W. G. Quirino, C. Legnani, M. Cremona, R. Reyes, G. V. Mota, D. E. Weibel, and M. L. M. Rocco, *J. Braz. Chem. Soc.* **19** (5), 872 (2008).
8. M. I. Valitov, I. P. Romanova, A. A. Gromchenko, G. R. Shaikhutdinova, D. G. Yakhvarov, V. V. Bruevich, V. A. Dyakov, O. G. Sinyashin, and D. Yu. Paraschuk, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **103**, 48 (2012).
9. A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko, and E. V. Braga, *Tech. Phys. Lett.* **45**, 997 (2019).
10. S. Urnikaite, T. Malinauskas, V. Gaidelis, V. Getautis, and V. Jankauskas, *Chemistry – An Asian Journal.* **7** (3), 614 (2012).
11. M. Cigáň, K. Jakusová, M. Gáplovský, J. Filo, J. Donovalová, and A. Gáplovský, *Photochem. Photobiol. Sci.* **14**, 2064 (2015).
12. A. S. Mazinov, K. V. Rabotyagov, V. S. Gurchenko, and A. S. Tyutyunik, *Ecological Bulletin of the BSEC Research Centers.* **15** (2), 86 (2018).
13. A. S. Mazinov, V. S. Gurchenko, A. S. Tyutyunik, and A. I. Shevchenko, *Ecological Bulletin of the BSEC Research Centers.* **15** (4), 85 (2018).
14. E. Pretsch, P. Bühlmann, and C. Affolter, *Structure Determination of Organic Compounds* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2000; Mir, Moscow, 2006).
15. A. S. Mazinov, V. S. Gurchenko, A. I. Shevchenko, N. E. Arutinov, and A. S. Tyutyunik, *Ecological Bulletin of the BSEC Research Centers.* **16** (2), 48 (2019).