

Изменение спектральных характеристик и проводимости пленок фуллерена в зависимости от типа растворителя

А. С. Мазинов, А. С. Тютюник, В. С. Гурченко

В настоящей работе исследовано изменение спектральных характеристик и проводящих свойств тонких пленок фуллерена, осажденных из растворов ароматических и неароматических растворителей. Наглядно показано, что влияние природы растворителя существенно влияет на морфологию поверхности пленки. Прямые спектры видимого диапазона пленочных структур фуллерена C_{60} продемонстрировали максимумы коэффициента поглощения в диапазоне 330–500 нм. Расчёт оптической ширины запрещенной зоны явно демонстрирует возможность модернизации атомарной структуры плёнок посредством использования различных типов растворителей. Вольт-амперные характеристики показали увеличение кинетики заряда при облучении пленок фуллерена, осажденных посредством дихлорметана и тетрахлорметана. Дополнительно проведены исследования влияния частоты переменного тока на проводящие параметры пленочных структур в диапазоне частот 1–100 кГц.

Ключевые слова: фуллерен, морфология поверхности, тонкие проводящие пленки, оптическая ширина запрещенной зоны, фотоэлектрический эффект.

Ссылка: Мазинов А. С., Тютюник А. С., Гурченко В. С. // Прикладная физика. 2020. № 2. С. 64.

Reference: A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko, Applied Physics, No. 2, 64 (2020).

Введение

Заметный прогресс в области органической электроники привлекает достаточно большое внимание, как научного сообщества, так и отрасли, которые занимаются созданием инновационных устройств [1]. Особую роль в этой нише заняли углеродные материалы, которые используются в качестве основы для создания органических полевых транзисторов

(OFET) [2]. В частности, фуллерен C_{60} является относительно хорошим органическим полупроводником n -типа, который демонстрирует высокую подвижность электронов $11 \text{ (см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}\text{)}$, поэтому широко используется в OFET [3]. Последние разработки в области создания органических светодиодов (OLED) позволяют использовать фуллерен в качестве переносного слоя для электронов, который улучшает электрические характеристики конечного устройства [4]. Наличие возможности использования фуллерена в качестве одного из компонентов в конфигурации полупроводниковой структуры, что в сумме с рядом преимуществ органических материалов, таких как: низкая стоимость изготовления, простота структурной модификации, легкость изготовления и уменьшение веса конечного продукта, позволяет значительно улучшить производительность конечного полупроводникового устройства [5, 6].

Для получения тонких пленок используются различные методы обработки раство-

Мазинов Алим Сеит-Аметович, доцент кафедры радиофизики, к.т.н.

Тютюник Андрей Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики.

Гурченко Владимир Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики.

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 20 апреля 2020 г.

© Мазинов А. С., Тютюник А. С., Гурченко В. С., 2020

ров жидких растворителей с их дальнейшим нанесением: спинового покрытия, капельного литья, лезвия дозирования и распыления [7]. Применение различных типов растворителей, при создании тонкопленочных углеродных структур, позволяет получить микроструктуры разной геометрической формы [8, 9]. До настоящего времени наиболее успешными и широко используемыми растворителями в полимерных солнечных элементах (PSC) являются хлорированные растворители, такие как: хлороформ (CF), 1,2-дихлорбензол (DCB) и хлорбензол (CB) [10]. Однако, все больше внимания уделяется разработкам экологически чистых растворителей для фотоактивных материалов [11].

Учитывая всё вышесказанное, именно эти предпосылки и побудили данное исследование, в котором мы рассмотрели, как концентрация наноструктурированной фазы исходного материала и применение различного рода растворителей влияет на электрофизические и электродинамические свойства фуллереновых тонкопленочных структур, осажденных методом полива из раствора на диэлектрические подложки [12].

Методика проведения эксперимента, синтез и осаждение углеродных пленок

В рамках проведённого исследования оценивалось взаимодействие электромагнитного излучения оптического диапазона и проводящих характеристик тонких пленок. Взаимодействие средневолнового ИК излучения с углеродными тонкими пленками исследовалось на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 в диапазоне пространственных частот $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ [9].

Анализ морфологии поверхности и объёмных неоднородностей полученных образцов выполнялся посредством просвечивающей и отраженной микроскопии на базе микроинтерферометра ЛОМО Мии-4М. С помощью цифрового зеркального фотоаппарата удалось получить более четкие изображения и выделить ярко выраженные отличительные особенности формирования 3D-микроструктур (см. рис. 1).

Для исследования взаимодействия электромагнитного излучения видимого диапазона

и получения коэффициентов прохождения, поглощения и отражения использовался спектрофотометр GBC Cintra-4040. Характерной особенностью данного прибора является наличие двойного монохроматора, в конфигурации Черни-Тернера. В качестве источников излучения применялись вольфрамовая и дейтериевая лампы. Это позволило увеличить диапазон излучения $250\text{--}850\text{ нм}$. В процессе проведения эксперимента, в качестве нормировочного базиса была использована чистая подложка. Исследование электрических параметров пленочных модификаций фуллерена проводилось при помощи анализатора полупроводников keysight B1500A. Для анализа фотоактивности исследуемых углеродных пленок, в качестве источника освещения использовалась светодиодная матрица, интегрированная в камеру. Общая приходящая мощность на образец составила 60 мВт , а плотность ее потока – порядка 300 Вт/м^2 . Все измерения проводились не менее десяти раз при комнатной температуре, не превышающей $30\text{ }^\circ\text{C}$, с использованием экранирующей камеры и последующим усреднением полученных результатов.

Формирование пленок из исходного порошкового материала осуществлялось методом полива из раствора. В качестве растворителей применялись ароматические: толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), бензол (C_6H_6) и неароматические: дихлорметан (CH_2Cl_2), хлороформ (CHCl_3) и тетрахлорметан (CCl_4). Концентрация исходного вещества в растворе составила $0,5\text{ мг/мл}$. 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 . В качестве диэлектрических подложек использовались покровные стекла, геометрические параметры которых составляли $18\times 18\text{ мм}$. Для измерения проводящих характеристик, в качестве контактной группы использовался оксид индия-олова (ITO), с удельным сопротивлением $16\text{--}18\text{ }\Omega/\text{sq}$, а также алюминиевые тонкие пленки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл, обладающие высокой однородностью, малой шероховатостью с удельным сопротивлением $20\text{ }\Omega/\text{sq}$. Для получения электрических параметров, углеродные материалы

были сформированы в виде «сэндвич» структуры: Al-C₆₀-ITO. Геометрические параметры обоих слоев (Al и ITO) составляли 10×10 мм.

Микроскопия углеродных пленок

Анализ шероховатости и однородности поверхности полученных плёнок производился посредством резонансной оптической спектроскопии. Первичный микрометрический анализ показал наличие разнообразия форм и объектов, так, например, наличие «разветвлённых» формирований характерно для плёнок фуллерена, полученных с использованием толуола (C₆H₅CH₃). Диаметры отдельных образований достигают 21,7 мкм при длинах 37,9 мкм, толщина при этом составляет 300–400 нм (рис. 1, а). Плёнки фуллерена, синтезированные с помощью бензола (C₆H₆), показали наличие прямоугольных микроструктур одинаковой формы и обладали крайней неоднородностью. Средняя длина микроструктур составила 46 мкм, при ширине от 5,7 до 9,8 мкм и высотах порядка 3 мкм (рис. 1, б). Для углеродной плёнки, осажденной с исполь-

зованием дихлорметана (CH₂Cl₂), характерна неоднородность поверхности и наличие «звездообразных» структур, сформированных путём самосборки. Длина отдельных сторон «звёздочек» достигает 43 мкм при высотах порядка 2–3 мкм (рис. 1, в). Следующая группа образцов, полученная с использованием хлороформа (CHCl₃), показала наличие «ромбообразных» структур и отсутствие однородности плёнки. Диаметры отдельных формирований в среднем составили 12,5 мкм, а площадь самых крупных микроструктур достигала 96 мкм² при высотах порядка 6 мкм (рис. 1, г). С другой стороны, у образцов, осажденных с использованием четырёххлористого углерода (CCl₄) прослеживается относительная однородность. Однако, стоит отметить наличие отдельных агломераций с размерами 23,6 мкм. Толщина таких плёнок составляла порядка 6 мкм (рис. 1, д).

Таким образом, наглядно продемонстрировано влияние природы растворителя на морфологию синтезируемых объектов, при котором формируется различная геометрия плёнок.

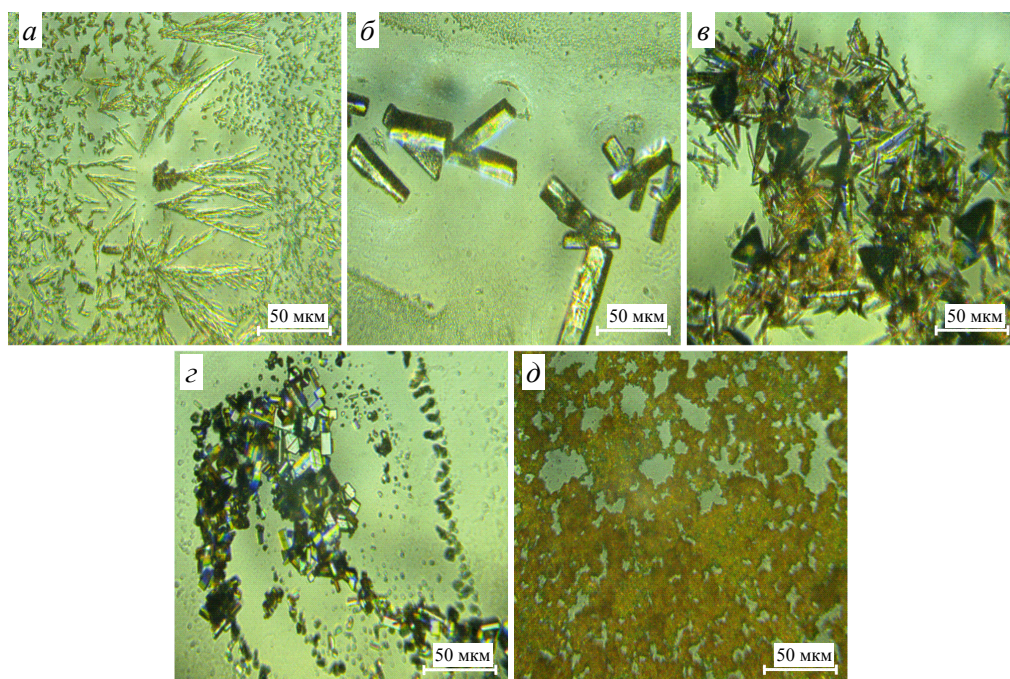


Рис. 1. Геометрия поверхности пленок в зависимости от растворителей: а – толуол; б – бензол; в – дихлорметан; г – хлороформ; д – тетрагидрофуран.

Оптические характеристики

В связи с разнообразием геометрии поверхности пленок и характерных особенно-

стей каждого из типа образцов, необходимым является оценка оптических свойств, в частности, спектров поглощения. В качестве реперной точки использовалось чистое стекло,

кривая спектра поглощения которого, также отображена на графике (рис. 2, а).

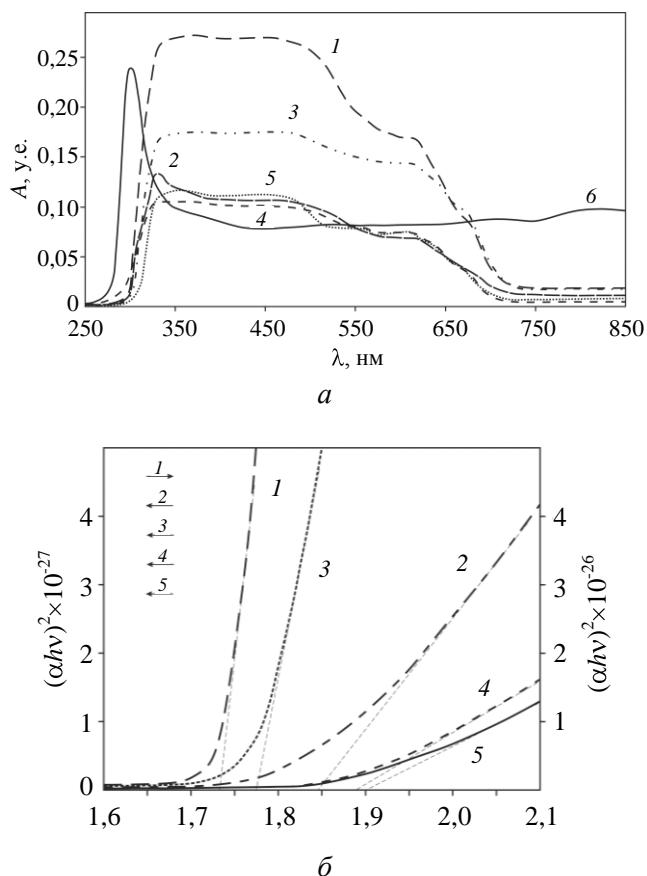


Рис. 2. Спектры поглощения оптического диапазона (а) и оптическая ширина запрещенной зоны (б) пленок в зависимости от растворителя: 1) толуол, 2) бензол, 3) дихлорметан, 4) хлороформ, 5) тетрахлорметан, 6) стеклянная подложка.

Проанализировав графики, отметим, 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 C₆₀. Второй по величине поглощающих свойств выступает фуллерен в дихлорметане, 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. Говоря о различии характеристик чистого покровного стекла и углеродных структур, отметим значительный пик у подложки при длине волны

300 нм, отсутствующий у исследуемых пленок. Также стоит подчеркнуть линейность коэффициента поглощения стекла на участке 350–850 нм, что не наблюдается у фуллерена.

Сложность и неоднозначность трактования атомарной структуры плёнок, выстраиваемых на основе фуллерена, ещё предстоит понять, однако, наличие явных частотных зависимостей в оптическом диапазоне позволяет предположить наличие оптической щели в экспериментальных образцах. 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 [13, 14]:

$$\alpha \sim \frac{1}{hv} (hv - E_g)^m,$$

где α – коэффициент поглощения; hv – энергия оптического кванта; E_g – ширина запрещенной зоны материала. При этом, влияние молекулярной специфики различных растворителей на стехиометрию плёнок фуллерена и формирование рабочего слоя показало изменение ширины запрещенной зоны: C₆₀ в C₆H₅CH₃ – 1,74 эВ; C₆₀ в C₆H₆ – 1,85 эВ; C₆₀ в CH₂Cl₂ – 1,77 эВ; C₆₀ в CHCl₃ – 1,89 эВ; C₆₀ в CCl₄ – 1,91 эВ (рис. 2, б). Уширение на 0,2 эВ явно демонстрирует возможность модернизации атомарной структуры углеродных плёнок посредством использования растворителей различной природы.

Вольт-амперные характеристики и проводящие свойства

Электродинамические параметры плёнок фуллерена, осаждённые при помощи пяти типов растворителей, исследовались последовательно. Первичное исследование кинетики заряда осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик. Общий вид ВАХ для четырех типов пленок C₆₀ 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_2Cl_2 , CHCl_3 и CCl_4 предельные значения токов в прямой ветви составили 0,92 нА, 141 нА и 1,75 нА соответственно, обратные токи в таком случае составили 0,176 нА, 5,23 нА и 0,4 нА.

Главной особенностью является наличие светочувствительности у двух из пяти вариаций плёнок фуллерена, при облучении последнего электромагнитной волной оптического диапазона (рис. 3, а). 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 раза). Кривые ВАХ C_{60} , при использовании в качестве растворителя толуола, бензола и хлороформа, носят нелинейный характер, не меняющийся при внешнем воздействии. Сопоставление ВАХ с морфологией поверхности показала, что именно растворители CCl_4 и CH_2Cl_2 , позволяющие сформировать более сплошную плёнку, обеспечивают гальваническую связь между отдельными центрами роста агломераторов, составляющих основу органических плёнок.

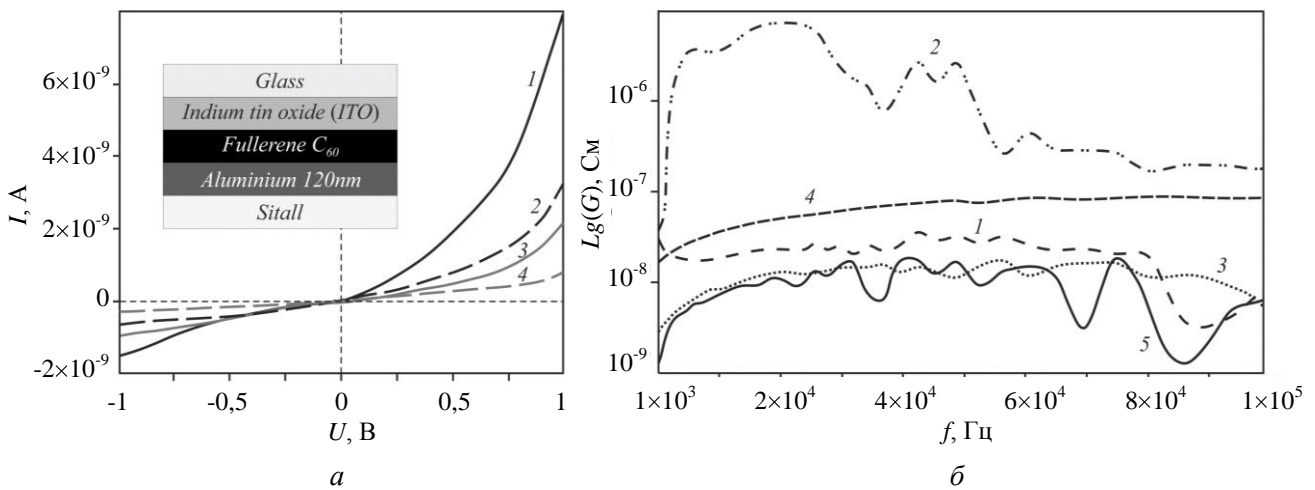


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики пленок фуллерена (а), где: 1 – световая C_{60} в CCl_4 ; 2 – световая C_{60} в CH_2Cl_2 ; 3 – темновая C_{60} в CCl_4 ; 4 – темновая C_{60} в CH_2Cl_2 . Частотные зависимости проводимости фуллерена (б), где в качестве растворителя: 1) толуол, 2) бензол, 3) дихлорметан, 4) хлороформ, 5) тетрахлорметан.

Дополнительно, для проверки кинетики носителей заряда в исследуемых образцах, рассмотрена частотная зависимость проводимости в диапазоне 1–100 кГц (рис. 3, б). Кривые на графике зависимости проводимости от частоты «условно» линейны для трех из пяти образцов, а именно: для фуллерена в хлороформе, толуоле и дихлорметане. Стоит отметить, что в хлороформе прослеживается небольшое увеличение проводимости в низкочастотной области (1–30 кГц) с $1,8 \times 10^{-8}$ См до $8,5 \times 10^{-8}$ См с последующим линейным участком. Для фуллерена в толуоле характеристика линейна, со средним значением $2,6 \times 10^{-8}$ См и лишь при частотах от 80 до 100 кГц происходит завал кривой вплоть до $3,6 \times 10^{-9}$ См. Ди-

хлорметан, в свою очередь, сочетает в себе небольшой прирост проводимости – от $1,6 \times 10^{-9}$ до $1,4 \times 10^{-8}$ См, при частотах 1–20 кГц, с последующим выходом на линейный участок и завал характеристики при частотах 95–100 кГц, вплоть до $4,9 \times 10^{-9}$ См. Для плёнок фуллерена, полученных с применением бензола и тетрахлорметана, кривые зависимости проводимости от частоты нелинейны и диаметрально противоположны. Если для бензола характерно возрастание проводимости с 5×10^{-8} См до 1×10^{-5} См в области низких частот и последующее плавное снижение, то для тетрахлорметана от среднего значения $1,2 \times 10^{-8}$ См на всем диапазоне частот график заваливается в высокочастотной области до значений $5,3 \times 10^{-9}$

См.

Процесс возрастания проводимости образцов фуллерена, осаждённого с использованием пяти типов растворителей с возрастанием частоты с 1 кГц до 20 кГц, можно интерпретировать скачкообразной проводимостью ровно так же, как и линейную зависимость электропроводимости на отрезке 20–80 кГц. Снижение проводимости на частотах выше 8×10^4 Гц объясняется инертностью носителей заряда, которым не хватает времени для перескока в разрешённое состояние [15].

Заключение

Таким образом, в работе рассмотрены электродинамические и электрофизические свойства фуллереновых плёнок, осаждённых с использованием ароматических и неароматических растворителей. При этом, основной особенностью является наличие светочувствительности у двух из пяти вариаций пленок при облучении электромагнитной волной оптического диапазона. У образцов, осаждённых с использованием дихлорметана, увеличение кинетики составило $\sim 3,8$ раз, а у «сэндвичей», полученных посредством тетрахлорметана – в 4,5 раза.

Также показана возможность получения микроструктур разной геометрической формы, в зависимости от использованного растворителя. Разнообразие архитектуры поверхности образцов демонстрирует универсальность углерода как элемента, атомы которого позволяют выстраивать как диэлектрики типа алмаза, так и проводники на основе графита, графена и нанотрубок. Проведённые исследования по получению наноструктур из растворов фуллеренов в будущем окажутся эффективными и для контролируемой самосборки других функциональных органических систем, сложных углеродных 3D-структур и функциональных цепочек.

Кривые поглощения всех типов углеродных плёнок в оптическом диапазоне характеризуются максимумом при диапазоне длин волн 330–500 нм. Наибольшим поглощением 0,27 у.е. обладает плёнка фуллерена, осаждённая при использовании толуола. Наименьшие поглощающие свойства присущи фуллерену в хлороформе, с коэффициентом поглощения

0,12 у.е. Оптическая ширина запрещённой зоны явно демонстрирует уширение на 0,2 эВ, что говорит о возможности модернизации атомарной структуры углеродных плёнок посредством использования растворителей различной природы.

Определение электрофизических параметров, а также анализ вольт-амперных характеристик фуллерена, в зависимости от типа растворителя, показал разнообразие проводящих свойств, связанных с особенностями формирования и распределения по поверхности нано- и микро-частиц. При этом, подвижность носителей заряда определяется не по всей поверхности «плёночной» структуры, а формируется отдельными участками и агрегациями, представляющими собой последовательные связные цепочки.

Авторы выражают благодарность компании “МСТ-нано” за предоставление исходного материала С60.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y., Sun L., Wang C., Yang F., Ren X. // Chem. Soc. Rev. 2019. Vol. 48. P. 1492.
2. Shaker M., Park B., Lee S., Lee K. // Dyes and Pigments. 2019. Vol. 172. P. 107784.
3. Novikov A. V., Leshanskaya L. I., Dremova N. N. // Journal of Materials Chemistry C. 2020. Vol. 8. P. 495.
4. Han S., Huang C., Lu Z.-H. // Journal of Applied Physics. 2005. Vol. 97. № 9. P. 093102.
5. Qian L., Steven E. B., Prashant S. // Advanced Materials. 2020. Vol. 32. № 4. P. 1903882.
6. 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.
7. Dobužinskas R., Poškus A., Viliūnas M., Jankauskas V., Daškevičienė M. // Physica Status Solidi A. 2019. P. 1900635.
8. Motaung D. E., Malgas G. F., Arendse C. J. // Synthetic Metals. 2010. Vol. 160. № 9-10. P. 876.
9. Mazinov A. S., Shevchenko A. I., Tyutyunik A. S., Gurchenko V. S. / 29th International Crimean Conference «Microwave & Telecommunication Technology». 2019. Vol. 30. P. 1-6.
10. Taeho L., Sora O., Shafket R., Seunggyun H. // Journal of Materials Chemistry A. 2019. Vol. 7. P. 27394.
11. Qin Y., Ye L., Zhang S., Zhu J., Yang B., Ade H. //

Journal of Materials Chemistry A. 2018. Vol. 6. 4324.

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

13. Мурадов М. Б., Эйвазова Г. М., Елчиев Я. М. // Прикладная физика. 2010. № 5. С. 94.

14. Гусев А. Н., Мазинов А. С., Тютюник А. С., Гурченко В. С. // Радиотехника. Наносистемы. Информационные технологии. 2019. Т. 11. № 3. С. 331.

15. Nasr G. M., Ahmed R. M. // Modern Physics Letters B. 2010. Vol. 24. № 9. P. 911.

PACS: 61.48.+c, 73.61.-r

Changes in the spectral and conducting properties of fullerene films depending on the type of solvent

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

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

Received April 20, 2020

In this work, we studied the change in the spectral characteristics and conductive properties of thin fullerene films deposited from solutions of aromatic and non-aromatic solvents. It is clearly shown that the influence of the nature of the solvent significantly affects the morphology of the film surface. The direct spectra of the visible range of the film structures of fullerene C60 demonstrated maximum absorption coefficient in the range 330–500 nm. The calculation of the optical band gap clearly demonstrates the possibility of modernizing the atomic structure of the films through the use of various types of solvents. Current – voltage characteristics showed an increase in charge kinetics upon irradiation of fullerene films deposited by dichloromethane and carbon tetrachloride. Additionally, studies have been conducted on the effect of the frequency of alternating current on the conductive parameters of film structures in the frequency range 1–100 kHz.

Keywords: fulleren, surface morphology, thin conductive films, optical width of the prohibited zone, photoelectric effect.

REFERENCES

1. Y. Wang, L. Sun, C. Wang, F. Yang, and X. Ren, Chem. Soc. Rev. **48**, 1492 (2019).
2. M. Shaker, B. Park, S. Lee, and K. Lee, Dyes and Pigments. **172**, 107784 (2019).
3. A. V. Novikov, L. I. Leshanskaya, and N. N. Dremova, Journal of Materials Chemistry C. **8**, 495 (2020)
4. S. Han, C. Huang, and Z.-H. Lu, Journal of Applied Physics. **97**, 093102 (2005).
5. L. Qian, E. B. Steven, and S. Prashant, Advanced Materials. **32**, 1903882 (2020).
6. 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).
7. R. Dobužinskas, A. Poškus, M. Viliūnas, V. Jankauskas, and M. Daškevičienė, Physica Status Solidi A. 1900635 (2019).
8. D. E. Motaung, G. F. Malgas, and C. J. Arendse, Synthetic Metals. **160**, 876 (2010).
9. A. S. Mazinov, A. I. Shevchenko, A. S. Tyutyunik, and V. S. Gurchenko, 29th International Crimean Conference “Microwave & Telecommunication Technology”. **30**, 1 (2019).
10. L. Taeho, O. Sora, R. Shafket, and H. Seunggyun, Journal of Materials Chemistry A. **7**, 27394 (2019).
11. Y. Qin, L. Ye, S. Zhang, J. Zhu, B. Yang, and H. Ade, Journal of Materials Chemistry A. **6**, 4324 (2018).
12. 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).
13. M. B. Muradov, G. M. Ivazova, and Y. M. Elchiev, Prikl. Fiz., No. 5, 94 (2010).
14. A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. S. Tyutyunik, and V. S. Gurchenko, RENSIT **3**, 331 (2019).

-
15. G. M. Nasr and R. M. Ahmed, *Modern Physics Letters B*. **9**, 911 (2010).