

## Ф И З И К А

УДК 539.23, 546.26, 535.34, 537.311.3

DOI: 10.31429/vestnik-18-2-56-61

ВЫПРЯМЛЯЮЩИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ  
ФУЛЛЕРЕНА И ГИБРИДНОГО ЦИНКОВОГО КОМПЛЕКСА

Тютюник А. С.

STRAIGHTENING PROPERTIES OF HETEROSTRUCTURES BASED ON FULLERENE  
AND HYBRID ZINC COMPLEX

A. S. Tyutyunik

Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russia

e-mail: tyutyunikas@mail.ru

*Abstract.* This work presents the results of using a new coordination compound  $C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$  as a component for constructing heterostructures based on  $C_{60}$  fullerene. A procedure for the synthesis and preparation of a hybrid material is described. The formation of film structures from initial powder materials was carried out by pouring from a solution onto substrates using various types of solvents. The results of microscopy of the surfaces of the obtained films, as well as optical and luminescent properties are presented. Additionally, the optical band gap of the obtained films from hybrid materials was calculated. The addition of a zinc complex to a bond with fullerene suggests the appearance of a potential barrier at the interface between active layers. The resulting thin-film structures have rectifying light current-voltage characteristics. Additionally, the possibility of using the theoretical Poole–Frenkel model to explain the hopping conduction mechanism of the heterostructure under study is considered.

*Keywords:* zinc complex, thin-film structures, optical band gap, current-voltage characteristics, fullerene, Poole–Frenkel model.

## Введение

Синтез и разработка новых органических материалов и координационных соединений на их основе — одна из ключевых проблем современного материаловедения. Большой интерес к такого рода материалам вызван, во многом, благодаря потенциальным возможностям их применения при создании высокоэффективных органических светодиодов (OLED) [1, 2], а также всевозможных фотоэлектрических и оптических устройств (лазеры, сенсоры и пр.) [3, 4]. Среди множества различных видов люминесцентных материалов гибридные металлоорганические соединения, содержащие функциональные эмиссионные лиганды, вызывают особый интерес благодаря высокой фотостабильности, регулировке интенсивности излучения [5, 6], низкой стоимости изготовления и малой токсичности [7]. Гибридные органические комплексы Zn (II) на основании Шиффа зарекомендовали себя как материалы, обладающие сильными фотолюминесцентными свойствами с высокой яркостью  $\sim 1000$  кд/м<sup>2</sup> [8]. С другой стороны,

фуллерен зарекомендовал себя как относительно сильный акцептор [9], использование которого в качестве переносного слоя, позволяет улучшить электрические характеристики органических светодиодов (OLED) [10].

Несмотря на всё сказанное, информация об использовании цинковых комплексов на основе этилендиамина Шиффа для создания органо-углеродных гетероструктур в литературе встречается крайне редко, в связи с чем в данной работе была предпринята попытка создания барьерной гетероструктуры на основе фуллерена  $C_{60}$  и соединений цинка N,N'-ethylaminebis[1-phenyl-3-methyl-4-formylimino-2-pyrazoline-5-ol] — PMFP ( $C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$ ).

## 1. Синтез

Синтез координационного соединения осуществлялся по методике, аналогичной [11]. 1,2-этилендиамин (120 мг, 2 ммоль) добавляли по каплям в течение 10 мин. в 30 мл этанольный раствор 4-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он (808 мг, 4 ммоль). По-

Тютюник Андрей Сергеевич, аспирант кафедры радиофизики и электроники Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского; e-mail: tyutyunikas@mail.ru.

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

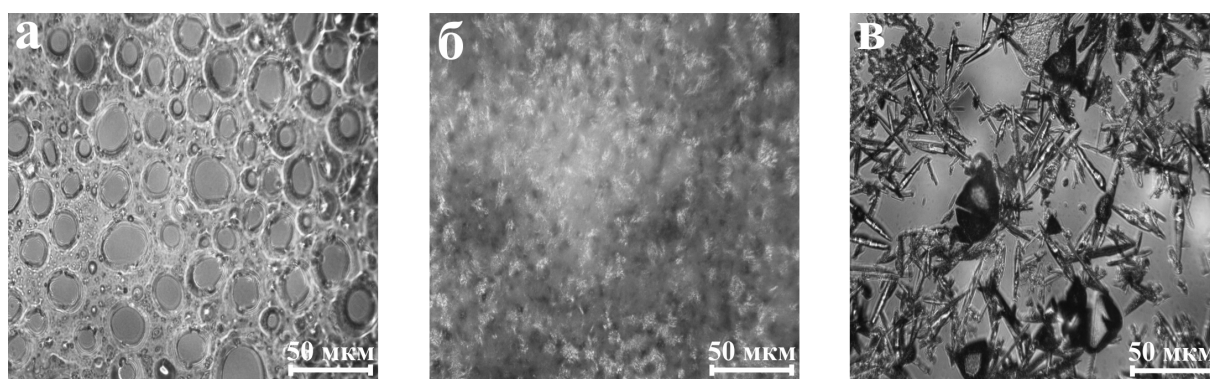


Рис. 1. Микроскопия тонких пленок органического лиганда — а; металлоорганического PMFP — б;  $C_{60}$  в дихлорметане — в

лученная смесь перемешивалась и нагревалась в течение 1 часа. После этого ацетат дегидрат цинка (438 мг, 2 ммоль) и реакционная смесь кипятились в течение 2 часов. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Белый осадок отфильтровывали и промывали EtOH ( $2 \times 5$  мл). Промытый продукт перекристаллизовывали из метанола с получением твердой фазы в виде бесцветных мелких кристаллов (выход 522 мг (51 %) основания по 1,2-этилендиамину). Исходный фуллерен  $C_{60}$  был предоставлен компанией «МСТ-Нано», с чистотой 99,5 %.

## 2. Микроскопия тонких пленок

Формирование тонких пленок из исходных порошковых материалов PMFP и  $C_{60}$  осуществлялось методом полива из раствора на подложки [12]. В качестве растворителя для гибридного материала использовался хлороформ ( $CHCl_3$ ), для фуллерена применялся неароматический дихлорметан ( $CH_2Cl_2$ ). 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 объеме последних — 1 мл. В качестве диэлектрических подложек использовались покровные стекла, геометрические параметры которых составляли  $18 \times 18$  мм. Для измерения проводящих характеристик в качестве контактной группы использовался оксид индия-олова (ИТО) 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  $\Omega/sq$ . Геометрические параметры проводящих подложек составляли  $10 \times 10$  мм.

Анализ рельефа поверхности и объемных неоднородностей осуществлялся посредством просвечивающей и отражающей микроскопии на базе микроинтерферометра ЛЮМО Мии-4М с применением дополнительного освещения полупроводниковым лазером и удлиненным оптическим путем на фотокамеру с 1/2FF 10MP матрицей (рис. 1).

Первичный анализ поверхностей пленок показал разнообразие форм и объектов, образованных в процессе самосборки. Так, например, на поверхности пленки лиганда (рис. 1а) обнаружены ячейки диаметром от 5 до 30 мкм. Толщина самой пленки составила порядка 2–4 мкм. После синтеза и добавления Zn в исходную органическую структуру лиганда поверхность пленки PMFP приобрела большую однородность без ячеек и толщину  $\sim 5$ –6 мкм (рис. 1б). Для фуллереновой пленки, осажденной с использованием дихлорметана ( $CH_2Cl_2$ ), характерна неоднородность поверхности и наличие «звездообразных» структур, сформированных путём самосборки. Длина отдельных сторон «звездочек» достигала 43 мкм при высотах порядка 2–3 мкм (рис. 1в).

## 3. Оптика и люминесценция

Анализ спектров люминесценции органического лиганда и PMFP проводился при помощи прибора «FluoroMax-4». Для выявления оптимального максимума возбуждающего излучения была задействована стандартная методика импульсного возбуждения, при которой производилось многократное облуче-

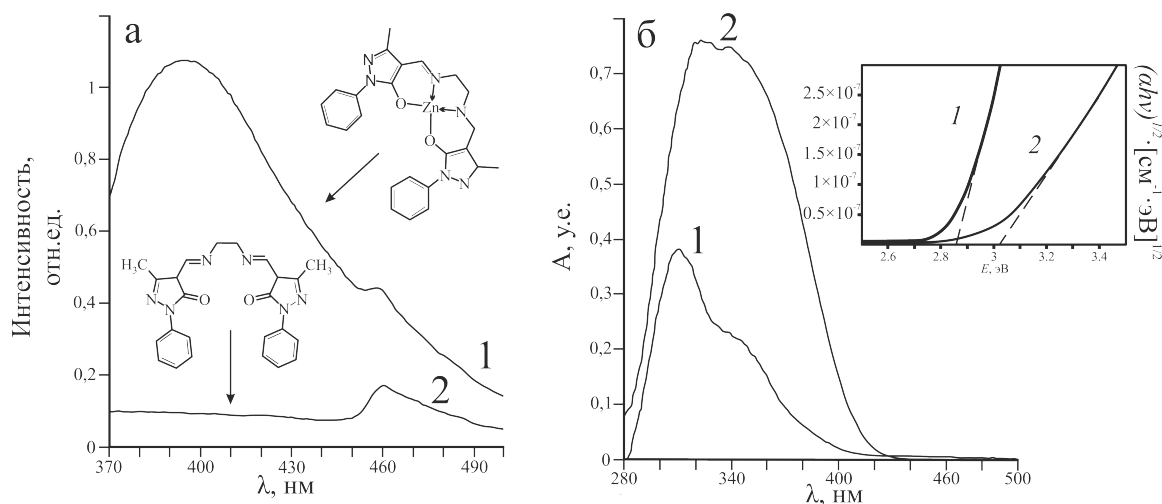


Рис. 2. Спектры люминесценции (а), оптические спектры поглощения (б) и оптическая ширина запрещенной зоны (вставка рис. 2б) гибридных органических плёнок, где 1 — РМФР, 2 — органический лиганд

ние рабочих слоев органических пленочных структур. Учитывая параметры максимумов возбуждения, измерялись спектры люминесценции [13]. Экстремумы спектра люминесценции РМФР были зафиксированы в диапазоне 390–410 нм, в отличие от исходного органического лиганда, где максимумы спектров люминесценции не зафиксированы вовсе (рис. 2а).

Определение электродинамических характеристик, коэффициентов прохождения, отражения и поглощения в видимом диапазоне производилось при помощи спектрофотометра GBC Cintra 4040. Отличительной особенностью данного прибора является наличие двойного монохроматора в конфигурации Черни–Тернера. В качестве источников излучения применялись вольфрамовая и дейтериевая лампы. Благодаря этому диапазон падающего излучения составил от 190 до 900 нм, с шириной щели 0,1–2 нм. В качестве нормирующего базиса использовалась чистая подложка. Анализ спектров поглощения показал наличие сдвоенного пика на отрезке длин волн 320–360 нм для органического лиганда. Ярko выраженным пиком поглощения на отрезке 300–380 нм обладали образцы РМФР. 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 (рис. 2б).

Учитывая схожесть частотных зависимостей оптического диапазона, следует предпо-

ложить наличие оптической щели в экспериментальных образцах. Допустив, что основными переходами между зоной валентной и зоной проводимости являются косвенные разрешенные переходы, в зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона, согласно формуле Тауца (3.1), прием степенной показатель  $m$  равный двум [13]

$$\alpha \sim \frac{1}{h\nu} (h\nu - E_g)^m, \quad (3.1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения;  $h\nu$  — энергия оптического кванта;  $E_g$  — ширина запрещенной зоны материала. В таком случае оптическая ширина запрещенной зоны органического лиганда — 3,03 эВ; РМФР — 2,85 эВ (вставка рис. 2б).

#### 4. Электрические характеристики

Исследование электрических характеристик пленочных структур органического лиганда, цинкового соединения РМФР, а также гетероструктур в системе ИТО–РМФР–С<sub>60</sub>–Аl осуществлялось посредством анализа вольт-амперных характеристик. Применение в качестве прозрачного контакта оксида индия олова обусловлено тем, что работа выхода электрона у ИТО сравнима с полимерами, обеспечивая омический контакт с органикой. Все измерения проводились в диапазоне напряжений от –1 до 1 В.

Пленки лиганда показали нелинейную, но симметричную вольт-амперную характеристику при обратных токах –0,15 пА и прямых

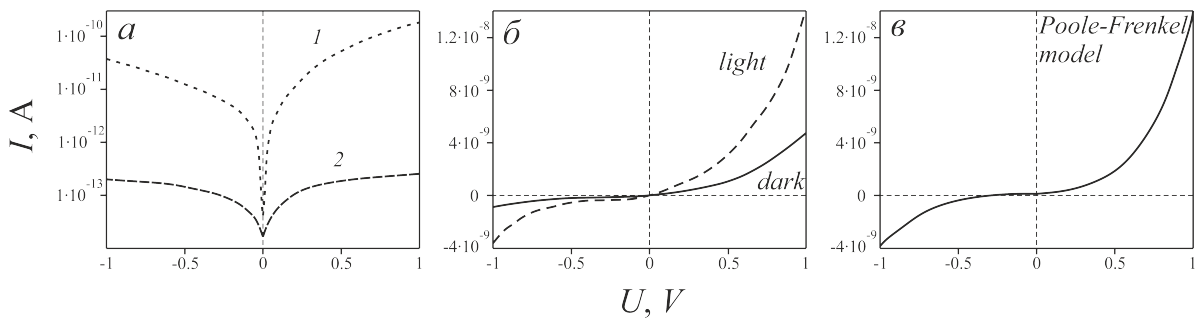


Рис. 3. (а) Вольт-амперные характеристики РМФР (1) и органического лиганда (2); (б) темновые и световые ВАХ гетероструктуры ИТО–РМФР–С<sub>60</sub>–АI; (в) расчётные значения по модели Пула–Френкеля

0,32 пА, в свою очередь цинковый комплекс охарактеризовал себя нелинейной и несимметричной ВАХ с максимальными токами 0,29 пА (рис. 3а). При воздействии электромагнитным излучением оптического диапазона не наблюдается изменений проводящих свойств лиганда и РМФР.

Для формирования гетероперехода цинковый комплекс РМФР был нанесен на ИТО, фуллерен С<sub>60</sub> — на алюминиевую подложку. После серии измерений тёмновых характеристик все экспериментальные образцы подвергались облучению светодиодной матрицей. На рис. 3б представлены темновые и световые вольтамперные характеристики гетероструктуры ИТО-РМФР-С<sub>60</sub>-АI. В результате измерений определились значения: при тёмновом токе — 4,1 нА и при облучении структуры — 12 нА, увеличение по току составило 2,92 раз.

Поскольку органические тонкие плёнки являются относительно плохо упорядоченными структурами, из-за молекулярной связи обычный зонный механизм протекания тока в них невозможен. В таких структурах расстояние между молекулами велико и происходит лишь слабое перекрытие «хвостов» волновых функций электронов, находящихся на этих молекулах. Одним из возможных механизмов 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 (4.1) [14, 15]

$$I = AU \exp\left(\frac{\sqrt{U}}{t}\right), \quad (4.1)$$

где  $I$ ,  $U$  — ток и приложенное напряжение;  $A$ ,  $t$  — константы аппроксимации. В резуль-

тате применения модели Пула–Френкеля получено очень хорошее совпадение теории с экспериментом, но при разных оптимальных значениях параметров  $A$  и  $t$ . Значения  $A$  и  $t$  для прямой ветви составили  $1,10E-10$  и  $0,22$ , для обратной  $1,10E-11$  и  $0,17$  соответственно (рис. 3в).

## Заключение

Таким образом, в работе описана методика получения и синтез исследуемого координационного соединения. Рентгеноструктурный анализ подтвердил молекулярный состав гибридного соединения РМФР. Также в работе приведены спектральные характеристики оптического диапазона, люминесцентные и проводящие свойства полученных образцов. Максимум поглощения в оптическом диапазоне для соединения РМФР наблюдался в диапазоне 300–380 нм. Полученное координационное соединение, в отличие от исходного органического лиганда, обладает люминесцентными свойствами и переизлучает в диапазоне 390–410 нм. В результате расчёта оптической ширины запрещенной зоны показано, что изменение молекулярной структуры исходного лиганда путём доширования молекулой цинка сопровождается уменьшением данного параметра на 0,18 эВ. Вид вольт-амперных характеристик позволяет говорить о том, что на границе раздела РМФР-С<sub>60</sub> возникает потенциальный барьер, обусловленный различной морфологией базовых молекулярных систем. На данный момент существует большое количество трактовок механизмов проводимости в органических структурах. Одним из наиболее приемлемых является модель прыжковой проводимости Пула–Френкеля, в результате

применения которой получено очень хорошее совпадение теории с экспериментом.

Автор статьи выражает благодарность компании «МСТ-Нано» за предоставление исходного материала  $C_{60}$ , а также кафедре общей химии Крымского федерального университета за синтез исходного гибридного соединения.

### Литература

1. *Eliseeva S.V., Bünzli J.-C.G.* Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. Iss. 1. P. 189–227. DOI: 10.1039/B905604C
2. *Binnemans K.* Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials // *Chemical Reviews*. 2009. Vol. 109. Iss. 9. P. 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983
3. *Amgar D., Aharon S., Etgar L.* Inorganic and Hybrid Organo-Metal Perovskite Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications // *Advanced Functional Materials*. 2016. Vol. 26. Iss. 47. P. 8576–8593. DOI: 10.1002/adfm.201603752
4. *Pashaei B., Karimi S., Shahroosvand H., Abbasi P., Pilkington M., Bartolotta A., Fresta E., Fernandez-Cestau J., Costa R.D., Bonaccorso F.* Polypyridyl ligands as a versatile platform for solid-state light-emitting devices // *Chemical Society Reviews*. 2019. Vol. 48. P. 5033–5139. DOI: 10.1039/C8CS00075A
5. *Tanaka H., Tokito S., Taga Y., Okada A.* Novel metal–chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices // *Journal of Materials Chemistry*. 1998. Vol. 8. Iss. 9. P. 1999–2003. DOI: 10.1039/A803308K
6. *Evans R.C., Douglas P., Winscom C.J.* Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2006. Vol. 250. Iss. 15–16. P. 2093–2126. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.02.007
7. *Minei P., Fanizza E., Rodríguez A.M., Muñoz-García A.B., Cimino P., Pavone M., Pucci A.* Cost-effective solar concentrators based on red fluorescent Zn(ii)–salicylaldiminato complex // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. Iss. 21. P. 17474–17482. DOI: 10.1039/C5RA23049G
8. *Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V., Chapran M., Wiosna-Satyga G., Baryshnikov G.V., Minaeva V.A., Minaev B.F., Ivaniuk K., Stakhira P., Ågren H., Linert W.* A Novel Zinc Complex with Ethylenediamine Schiff Base for Highly Luminance Blue Fluorescent OLED Applications // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123. Iss. 18. P. 11850–11859. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02171>
9. *Gusev A.N., Mazinov A.S., Shevchenko A.I., Tyutyunik A.S., Gurchenko V.S., Braga E.V.* The Voltage–Current Characteristics and Photoelectric Effect of Fullerene  $C_{60}$ –N-Isoamylisatin 4-Methylphenylhydrazone Heterostructures // *Technical Physics Letters*. 2019. Vol. 45. Iss. 10. P. 997–1000. DOI: 10.1134/S1063785019100080
10. *Mazinov A.S., Tyutyunik A.S., Gurchenko V.S., Ilina V.Y.* Effect of masses of active layers of  $C_{60}$ –4-methylphenylhydrazone N-isoamylisatin fullerene heterostructures on their rectifying characteristics // *RENSIT*. 2020. Vol. 12. Iss. 3. P. 361–368. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.361
11. *Gusev A., Braga E., Tyutyunik A., Gurchenko V., Berezovskaya M., Kryukova M., Kiskin M., Linert W.* Synthesis, Photoluminescence and Electrical Study of Pyrazolone-Based Azomethine Ligand Zn(II) Complexes // *Materials*. 2020. Vol. 13. Iss. 24. P. 5698. DOI: 10.3390/ma13245698
12. *Мазинов А.С., Тютюник А.С., Гурченко В.С.* Изменение спектральных характеристик и проводимости пленок фуллерена в зависимости от типа растворителя // *Прикладная физика*. 2020. № 2. С. 64–99.
13. *Гусев А.Н., Мазинов А.С., Тютюник А.С., Фитаев И.Ш., Гурченко В.С., Брага Е.В.* Влияние допирования атомами N, Br и F на электродинамические характеристики и физические свойства изатин-beta-анила // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91. № 1. С. 89. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50278.120-20
14. *Зимин В.М., Захарова И.Б.* Выпрямляющие свойства структур на основе фуллерена  $C_{60}$  // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2012. № 2(146). С. 18–21.
15. *Ушаков А.В., Баршуткина М.Н., Баршуткин С.Н.* Исследование эффективности резонансно-туннельного метода для контроля концентрации фуллеренов в кремнийорганических композитах // *Вестник ТГТУ*. 2015. Т. 21. № 3. С. 526–531. DOI: 10.17277/vestnik.2015.03.pp.526-531

### References

1. Eliseeva, S.V., Bünzli, J.-C.G. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, iss. 1, pp. 189–227. DOI: 10.1039/B905604C
2. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chemical Reviews*, 2009, vol. 109, iss. 9, pp. 4283–4374. DOI: 10.1021/cr8003983

3. Amgar, D., Aharon, S., Etgar, L. Inorganic and hybrid organo-metal perovskite nanostructures: synthesis, properties, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2016, vol. 26, iss. 47. P. 8576–8593. DOI: 10.1002/adfm.201603752
4. Pashaei, B., Karimi, S., Shahroosvand, H., Abbasi, P., Pilkington, M., Bartolotta, A., Fresta, E., Fernandez-Cestau, J., Costa, R.D., Bonaccorso, F. Polypyridyl ligands as a versatile platform for solid-state light-emitting devices. *Chemical Society Reviews*, 2019, vol. 48, pp. 5033–5139. DOI: 10.1039/C8CS00075A
5. Tanaka, H., Tokito, S., Taga, Y., Okada, A. Novel metal–chelate emitting materials based on polycyclic aromatic ligands for electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, 1998, vol. 8, iss. 9, pp. 1999–2003. DOI: 10.1039/A803308K
6. Evans, R.C., Douglas, P., Winscom, C.J. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: Evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2006, vol. 250, iss. 15–16, pp. 2093–2126. DOI: 10.1016/j.ccr.2006.02.007
7. Minei, P., Fanizza, E., Rodríguez, A.M., Muñoz-García, A.B., Cimino, P., Pavone, M., Pucci, A. Cost-effective solar concentrators based on red fluorescent Zn(ii)–salicylaldiminato complex. *RSC Advances*, 2016, vol. 6, iss. 21, pp. 17474–17482. DOI: 10.1039/C5RA23049G
8. Gusev, A.N., Kiskin, M.A., Braga, E.V., Chapran, M., Wiosna-Salyga, G., Baryshnikov, G.V., Minaeva, V.A., Minaev, B.F., Ivaniuk, K., Stakhira, P., Ågren, H., Linert, W. A Novel Zinc Complex with Ethylenediamine Schiff Base for Highly Luminance Blue Fluorescent OLED Applications. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, vol. 123, iss. 18, pp. 11850–11859. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02171
9. Gusev, A.N., Mazinov, A.S., Shevchenko, A.I., Tyutyunik, A.S., Gurchenko, V.S., Braga, E.V. The Voltage–Current Characteristics and Photoelectric Effect of Fullerene C<sub>60</sub>–N-Isoamylisatin 4-Methylphenylhydrazone Heterostructures. *Technical Physics Letters*, 2019, vol. 45, iss. 10, pp. 997–1000. DOI: 10.1134/S1063785019100080
10. Mazinov, A.S., Tyutyunik, A.S., Gurchenko, V.S., Ilina, V.Y. Effect of masses of active layers of C<sub>60</sub>-4-methylphenylhydrazone N-isoamylisatin fullerene heterostructures on their rectifying characteristics. *RENSIT*, 2020, vol. 12, iss. 3, pp. 361–368. DOI: 10.17725/rensit.2020.12.361
11. Gusev, A., Braga, E., Tyutyunik, A., Gurchenko, V., Berezovskaya, M., Kryukova, M., Kiskin M., Linert, W. Synthesis, Photoluminescence and Electrical Study of Pyrazolone-Based Azomethine Ligand Zn(II) Complexes. *Materials*, 2020, vol. 13, iss. 24, pp. 5698. DOI: 10.3390/ma13245698
12. Mazinov, A.S., Tyutyunik, A.S., Gurchenko, V.S. Change in spectral characteristics and conductivity of fullerene films depending on the type of solvent. *Applied Physics*, 2020, no. 2, pp. 64–99. (In Russian)
13. Gusev, A.N., Mazinov, A.S., Tyutyunik, A.S., Fitaev, I.Sh., Gurchenko, V.S., Braga, E.V. Effect of Doping with N, Br, and F Atoms on Electrodynamic Characteristics and Physical Properties of Isatin-β-anil. *Tech. Phys.*, 2021, vol. 66, pp. 84–92. DOI: 10.1134/S1063784221010102
14. Ziminov, V.M., Zakharova, I.B. The rectifying properties of C60 fullerene-based structures. *St. Petersburg Polytechnic University Journal - Physics and Mathematics*, 2012, no. 2(146), pp. 18–21. (In Russian)
15. Ushakov, A.V., Barshutina, M.N., Barshutin, S.N. Investigation of the efficiency of resonant tunneling method to control the concentration of fullerenes in organosilicon composites. *Transactions TSTU*, 2015, vol. 21, no. 3, pp. 526–531. DOI: 10.17277/vestnik.2015.03.pp.526-531 (In Russian)