

На правах рукописи



ТЮТЮНИК АНДРЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

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

Специальность 1.3.11 – физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского» на кафедре радиофизики физико-технического института.

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Мазинов Алим Сеит-Аметович

Официальные оппоненты: **Ситников Александр Викторович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный технический
университет», кафедра физики твердого тела,
профессор кафедры

Торхов Николай Анатольевич,
кандидат физико-математических наук,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Севастопольского государственного
университета», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Физико-технический институт
имени А.Ф. Иоффе» Российской академии наук, г.
Санкт-Петербург

Защита состоится **«30» июня 2022 года** в 15 часов 10 минут на заседании диссертационного совета 24.2.288.05 на базе федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, дом 1, аудитория 428.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте:
<http://www.science.vsu.ru/disserinfo&cand=3425>

Автореферат разослан «20» мая 2022 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.2.288.05

Степкин Владислав Андреевич

Общая характеристика работы

Актуальность работы. 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.

За последнее десятилетие азометиновые производные изатина (4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина — IMPH, 4-хлорбензоилгидразона 3-метил-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 ($C_{60}/IMPH$, $C_{60}/Hydrazone$ 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 (I β A); фенилгидразон изатина (PHI); фенилгидразон 5-бромизатина (PHBI); фенилгидразон 5-фторизатина (PHFI) и металлоорганических соединений: Бис-триметил-4-((4-метилфенил)имино) (фенилметил)-1-фенил-1H-пиразол-5-олат цинка (PVAL); N,N-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: PVAL; 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 (PVAL) 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-C₆₀-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 C₆₀.

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 PVAL имеют перспективы для их применения в органической оптоэлектронике.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Электрофизические свойства азометиновых производных изатина и металлоорганических 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 (PVAL и PMFP) и алюминиевых тонких плёнок.

4. Реализация на основе металлоорганических соединений цинковых комплексов (PVAL) диодных структур, обладающих N-образными вольт-амперными характеристиками.

Достоверность 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 представлены, обсуждались и публиковались на следующих форумах, конференциях: 28–30-й Международных Крымских конференциях «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо)», Севастополь, 2018–2020; VIII-ой 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 профессорско-преподавательского 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.

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.

Содержание работы

Во введении приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи проводимого исследования, научная новизна полученных результатов, практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе анализируются существующие работы в области полупроводниковой микроэлектроники на примере органических полимеров гидразона и изатина, а также металлоорганических соединений комплексов цинка. Особое внимание уделяется фуллерену и его производным, в том числе описанию методов их получения. Анализируются результаты исследований процессов окисления, полимеризации и переноса заряда в органо-углеродных гетероструктурах.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных методик, которые использовались в данной работе. Представлены методы получения органических и металлоорганических полупроводниковых материалов, используемых в исследованиях. Приведены результаты рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа исходных порошковых материалов в твёрдой фазе. Предложена методика получения тонких плёнок и измерения электрофизических, оптических и фотоэлектрических свойств полученных образцов.

Идентификация полученных исходных материалов в твёрдой фазе проводилась методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ проводился при помощи дифрактометра общего назначения ДРОН-3 (схема фокусировки по Брэггу-Брентано с использованием графитового монохроматора), при использовании рентгеновской трубки с медным анодом $\lambda(K\alpha) = 0.154184$ нм. Рентгеноструктурный анализ монокристаллических металлоорганических соединений проводился при помощи дифрактометров: Oxford diffraction Xcalibur 2; Bruker Smart Apex II и Rigaku Vari Max (MoK-излучение графитового монохроматора, $\lambda = 0.71073$ Å).

Формирование тонких углеродных плёнок из исходных порошковых материалов осуществлялось методом центрифугирования и в ряде случаев, методом полива. В качестве растворителей использовались ароматические: толуол ($C_6H_5CH_3$); бензол (C_6H_6) и неароматические: дихлорметан (CH_2Cl_2); хлороформ ($CHCl_3$) и тетрахлорметан (CCl_4). Для измерения оптических характеристик использовались диэлектрические подложки в виде покровных стекол. При измерениях проводящих характеристик для контактной группы, использовался оксид индия-олова (ИТО) и алюминиевые тонкие пленки, полученные методом вакуумного напыления на ситалл.

Анализ микроскопии поверхности полученных углеродных пленок производился посредством оптической спектроскопии. Идентификация тонких плёнок проводилась ИК-Фурье-спектрометром Agilent Cary 630 в диапазоне пространственных частот $650 - 4000 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1} .

При измерении проводящих свойств исследуемых тонких плёнок использовались двухзондовые и четырёхзондовые измерительные схемы, применялись измерители характеристик полупроводниковых приборов: Л2-56; Keysight B1500A. Исследования температурных зависимостей проводились в специализированной камере, с элементами Пельтье. Температурный диапазон составлял от 270 до 330 К, а контроль температуры осуществлялся при помощи стандартизованного прибора UT161E, обеспечивающего точность до $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$. При исследовании оптических характеристик применялись стандартные и поверенные приборы: монохроматоры ИСП-51 и МДР-41; спектрофотометр GBC Cintra 4040.

Анализ люминесцентных свойств тонких плёнок, на основе исследуемых материалов, проводился спектрофлуориметром Флюорат-02-Панорама. Спектры фотолюминесценции для твердых образцов и растворов были записаны при комнатной температуре, на приборе FluoroMax-4 (HORIBA). Квантовый выход люминесценции для твердых образцов, а именно значения энергий триплетных уровней соответствующих материалов, определяли по данным спектров фотолюминесценции.

Исследование циклических вольт-амперных характеристик было выполнено с применением потенциостата Gamry 1000T. Все электрохимические измерения проводились при помощи специализированного комплекса для электрохимических ячеек (Dr. Bob's Electrochemical Cell Kit), со скоростью сканирования 50 мВ/с , с применением фонового электролита и пары ферроцений/ферроцен (Fe / Fe^+) в виде эталона. В качестве растворителя использовался DMF (Диметилформамид), содержащий $0.1 \text{ моль } Bu_4NCIO_4$. Для обеспечения контактов использовались: платиновый; стеклоуглеродный; хлорсеребряный (AgCl) электроды. Уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) рассчитывались из потенциалов окисления.

В **третьей главе** приводятся результаты экспериментальных исследований электрофизических, оптических и электрохимических свойств тонкоплёночных структур, а также анализируются оптические характеристики и температурные зависимости.

Спектральный анализ органического материала 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина (ИМРН) в видимом диапазоне ($400-900 \text{ нм}$) проводился

призмным монохроматором с галогеновой лампой, с соответствующими фильтрами после нормировки на линии водорода. 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 (рис. 1а).

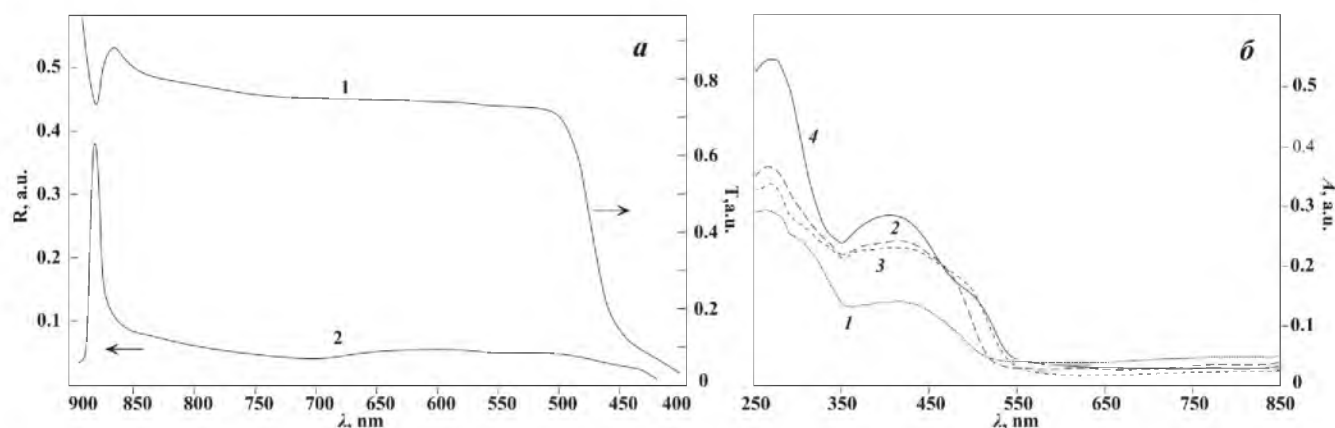


Рис.1. (а) Оптические спектры пропускания (1) и отражения (2) тонкой пленки IMPH в диапазоне 406 – 909 нм; (б) Оптические спектры поглощения пленок изатинов: 1 — IBA; 2 — RNI; 3 — RNBFI; 4 — RNF1.

Для определения оптических характеристик коэффициентов прохождения, отражения и поглощения в видимом диапазоне органических материалов (IBA, RNI, RNF1, RNBFI), 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 RNF1, является увеличение интенсивности пиков. Так, например, резкое возрастание поглощения до 89 %, при добавлении фтора, наблюдается в диапазоне 270–280 нм (рис. 1б) Данные оптических спектров позволяют оценить зависимость показателя поглощения вещества от длины волны излучения. С помощью полученных спектров были определены значения оптической ширины запрещенной зоны полупроводника по краю оптического поглощения, которые показали следующие значения: 3.05 эВ для IMPH; 2.42 эВ для IBA; 2.51 эВ для RNI; 2.32 эВ для RNBFI; 2.43 эВ для RNF1.

Максимум спектра люминесценции для лиганда составил 415–445 нм, при том, что в металлоорганическом соединении PMFP, синтезированном на основе исходного органического лиганда, пик возбуждения аналогичен лиганду - 360 нм (рис. 2а). Для цинкового комплекса PMFP максимум спектра люминесценции наблюдался в диапазоне 400 - 420 нм (рис. 2б). Изменение химического состава лиганда посредством добавления атома цинка в структурную формулу, позволило существенно увеличить квантовую эффективность с 0.25 % до 11.07%. Такое металлоорганическое соединение продемонстрировало синее излучение в диапазоне длин волн с максимумом 429 нм. Результаты измерений показывают

перспективы использования металлоорганического соединения PMFP для активных переизлучающих слоев в органических светодиодах.

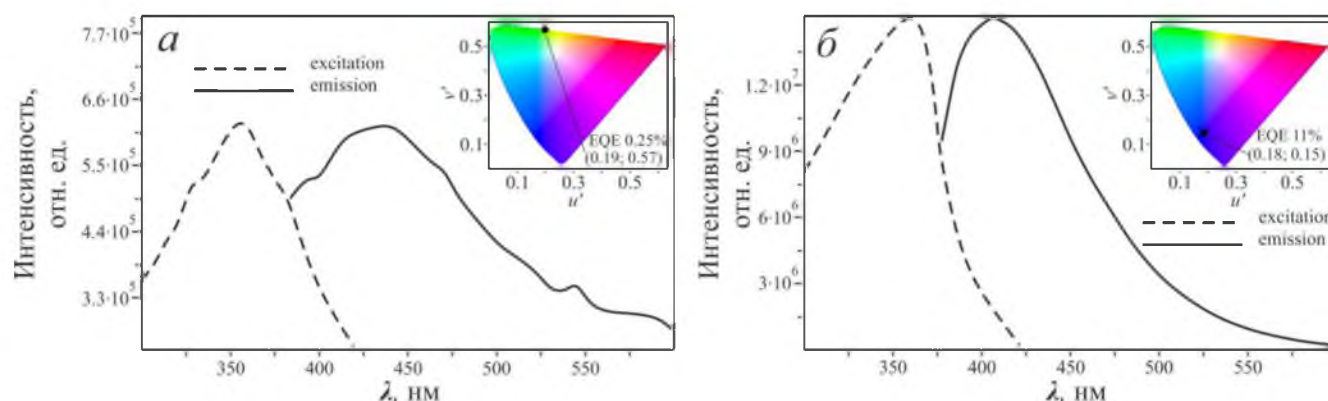


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции твердотельных материалов лиганда (а) и цинкового комплекса PMFP (б).

Оценка уровней HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) и LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) проводилась с использованием эмпирического соотношения: $E_{LUMO} = [(E_{red} - E_{fero}) + 4.8]$ эВ и $E_{HOMO} = [(E_{ox} - E_{fero}) + 4.8]$ эВ. По результатам вольтамперограммы (рис. 3), начальный потенциал восстановления (E_{red}) и окисления (E_{ox}) для PMFP составлял -1.17 и 1.11 В, для PVAL -0.92 и 1.15 В. Уровни энергии HOMO и LUMO для PMFP составляли -5.22 эВ, -2.94 эВ и -5.02 эВ, -2.95 эВ для PVAL соответственно (вставка рис. 3), а электрохимическая ширина запрещенной зоны ($E_g = E_{HOMO} - E_{LUMO}$) равна 2.28 эВ и 2.07 эВ.

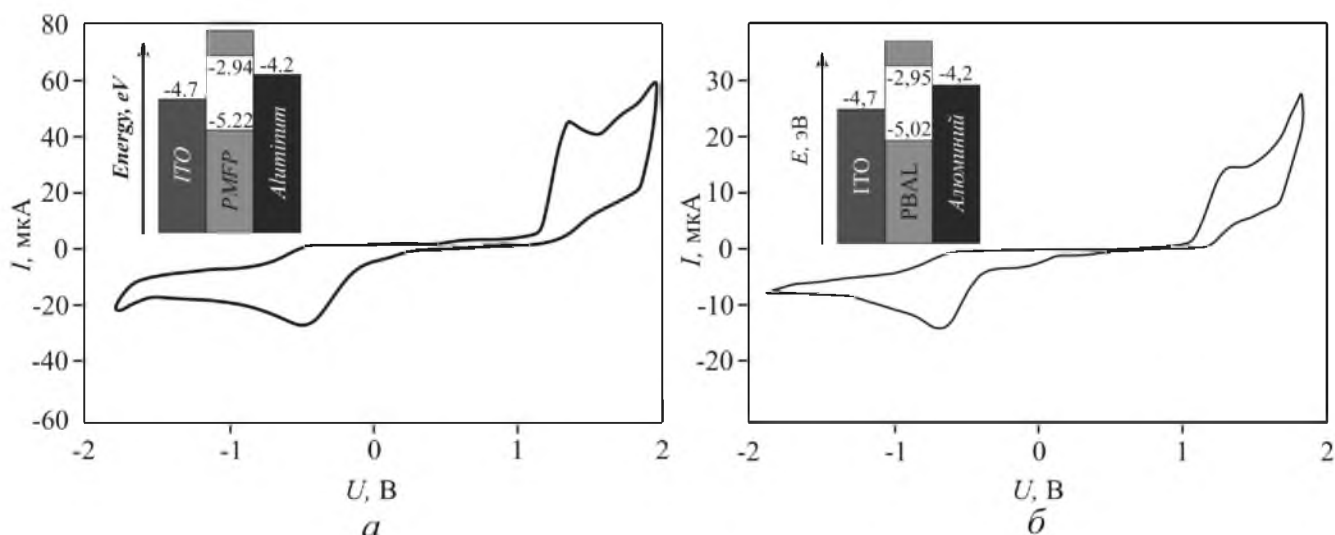


Рис. 3. Циклические ВАХ PMFP – (а), ВАХ PVAL – (б).

Исследование N-образных вольт-амперных характеристик металлоорганических соединений PVAL показало, что вид вольт-амперных характеристик для цинковых комплексов $ZnL1_2$ ($C_{48}H_{42}N_6O_2Zn$) и $ZnL5_2$ ($C_{54}H_{54}N_6O_2Zn$) аналогичен и представляет собой N-образную ВАХ (рис. 4). Пленка $ZnL1_2$, в системе ITO- $ZnL1_2$ -Al, достигала пика при напряжении $U_{p1} = 0.88$ В, при этом ток пика $I_{p1} = 15.1$ нА. Впадина вольт-амперной характеристики имела

место при напряжении $U_{t1} = 2.09$ В и токе $I_{t1} = 4.67$ нА. Напряжение на второй восходящей части ВАХ, при котором ток равен пиковому, составило 3.34 В. Анализируя проводящие свойства цинкового комплекса $ZnL5_2$, в системе ИТО- $ZnL5_2$ -Al можно отметить, что вольт-амперная характеристика в целом по току на порядок выше, чем у металлоорганического соединения $ZnL1_2$ (рис.4). Значения напряжения и тока пика комплекса $ZnL5_2$ $U_{p2} = 0.95$ В, $I_{p2} = 0.58$ мкА соответственно, напряжение впадины $U_{t2} = 2.56$ В, при токе $I_{t2} = 92.4$ нА, а напряжение на восходящей части характеристики равно 4.67 В.

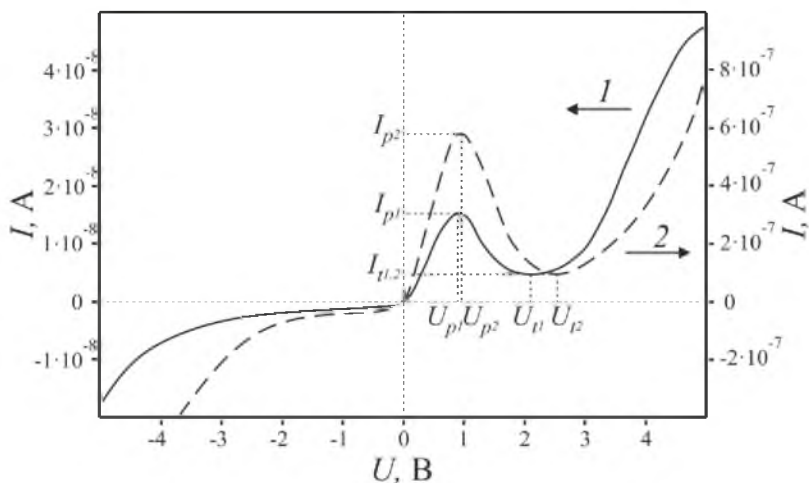


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики исследованных цинковых комплексов $ZnL1_2$ (1) и $ZnL5_2$ (2).

Добавление атома цинка в исходную органическую структуру лиганда позволило изменить вольт-амперные характеристики в температурном диапазоне (ВАХТ) (рис.5), вид которых, как правило, указывает на механизм проводимости по типу эмиссии Шоттки.

Из рисунка 5 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.

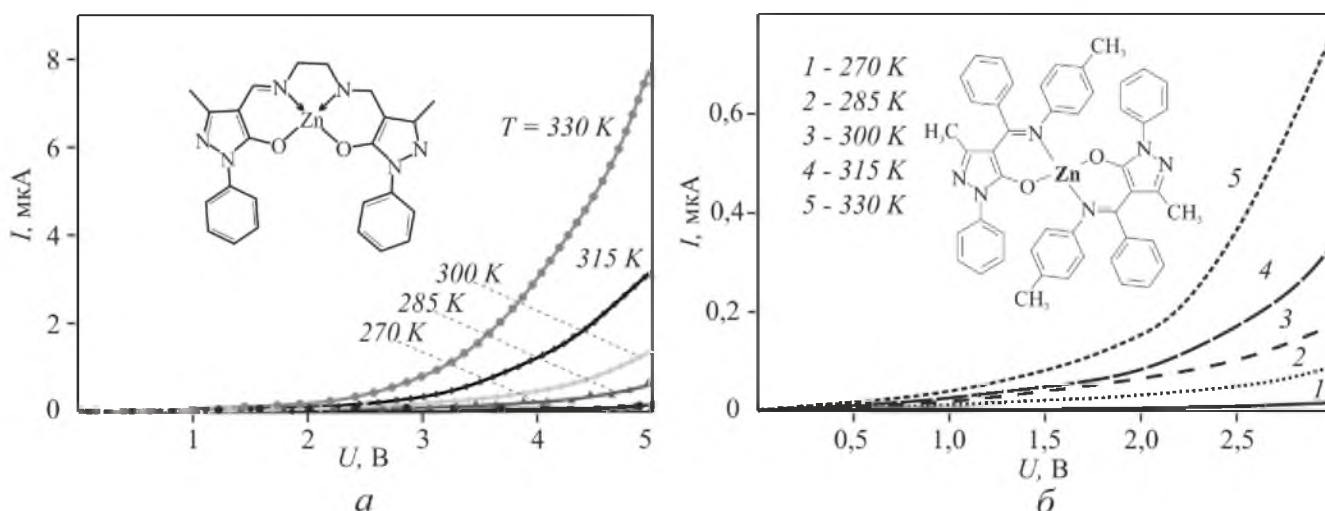


Рис.5. ВАХТ цинковых комплексов: PMFP – (а); PVAL – (б).

Для определения механизма проводимости, описываемого эмиссией Шоттки, ВАХТ строятся в координатах $\ln J(\sqrt{E})$ (координаты Шоттки), из которых видно, что наклон линейных аппроксимаций ВАХТ меняется в зависимости от температуры (рис. 6).

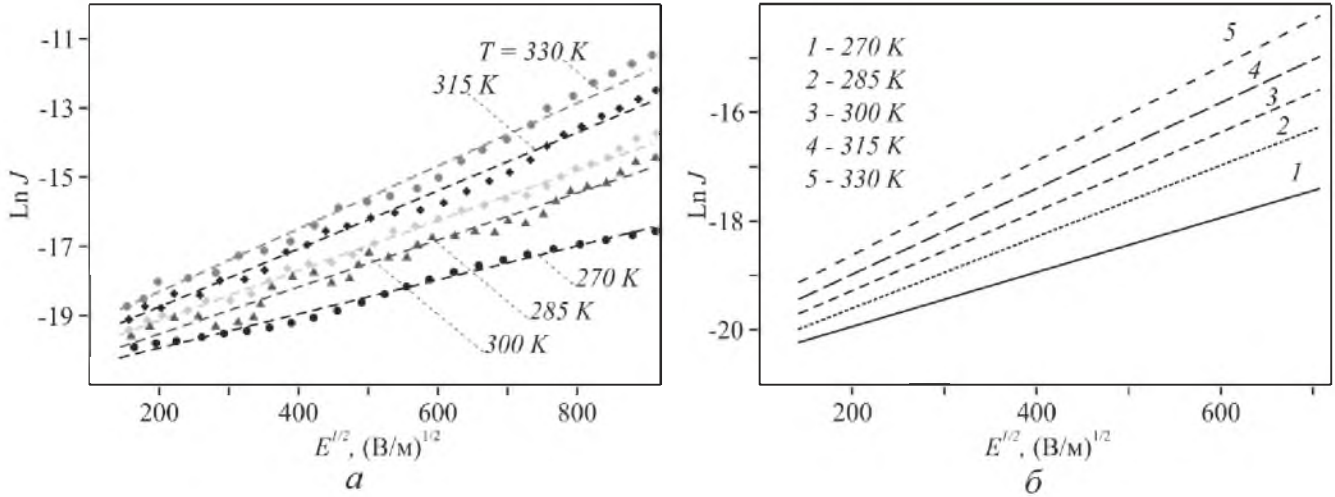


Рис.6. ВАХТ (а) РМФР, (б) РВАЛ в координатах Шоттки.

Исходя из значений угла наклона линейных аппроксимаций, в координатах Шоттки (рис. 6) можно вычислить значение динамической диэлектрической проницаемости ϵ_r , воспользовавшись уравнением (1):

$$\epsilon_r = \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0 b^2 k^2 T^2}, \quad (1)$$

где: q – заряд электрона; ϵ_0 – электрическая постоянная; b – тангенс угла наклона линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Шоттки; k – константа Больцмана T – абсолютная температура. При построении ВАХТ в координатах Аррениуса $\ln J$ и $(kT)^{-1}$ (рис. 7), наклон линейных аппроксимаций дает значение энергии активации носителей заряда.

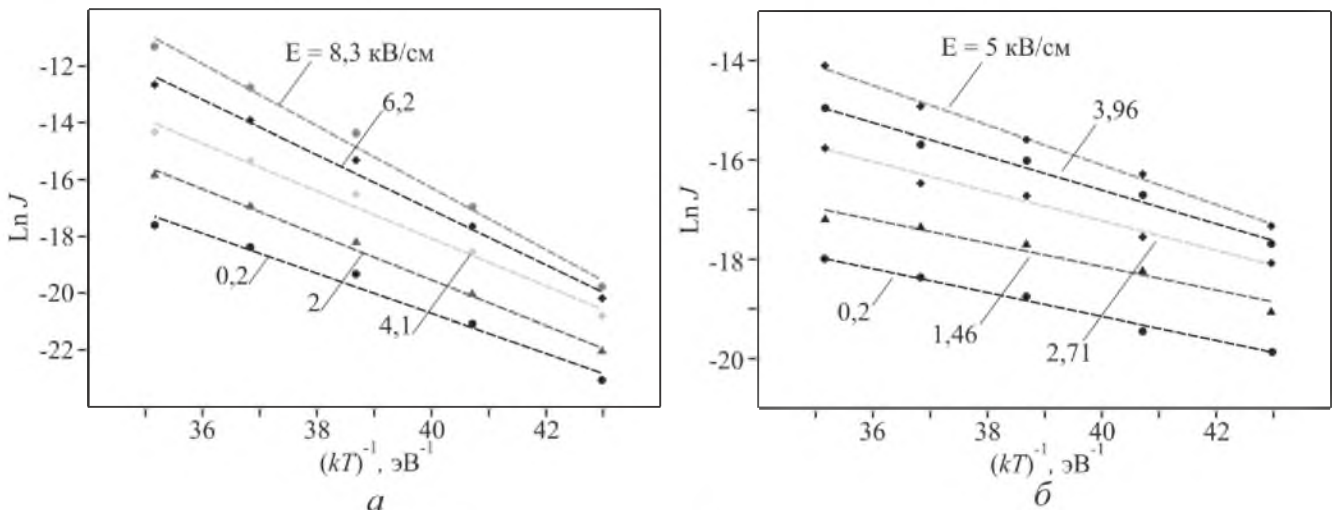


Рис.7. (а) ВАХТ РМФР, (б) ВАХТ РВАЛ в координатах Аррениуса.

Данное значение по сути является эффективной высотой барьера Шоттки и описывается уравнением (2):

$$E_a = -q\phi_b + \sqrt{q^3 E / (4\pi\epsilon_r \epsilon_0)}. \quad (2)$$

где: E – напряженность электрического поля; ϕ_b – высота барьера Шоттки. Среднее значение энергии активации, вычисленное из линейных аппроксимаций

ВАХТ в координатах Аррениуса, составляет: 0.88 эВ – для PMFP; 0.65 эВ – для PVAL.

Для создания барьерной органо-углеродной гетероструктуры были использованы плёнки на основе C_{60} и IMPH. Пленки изатина показали нелинейную, но симметричную ВАХ относительно нулевых напряжений и токов. Фуллереновые плёнки в системе Al- C_{60} -ITO показали нелинейность при обратных токах в 300 нА и прямых 400 нА для напряжения 30 В (рис. 8а). “Сэндвич” гетероструктура Al- C_{60} -IMPH-ITO (вкладка рис. 8а), при темновых измерениях также показала несимметричность с соответствующими токами 6 и 12 нА при тех же значениях напряжений (рис. 8б).

После серии измерений темновых характеристик, все промежуточные и барьерные образцы подвергались облучению светодиодной матрицей. Пленки изатина не имели фотоактивности. Структуры Al- C_{60} -ITO показали ассиметричность с токами 1.4 и 7 нА при напряжениях -30 В и 30 В соответственно (рис. 8а). Световое воздействие на гетероструктуру Al- C_{60} -IMPH-ITO способствовало увеличению силы тока в прямом направлении на 3 порядка: значения обратных токов составили 240 нА; прямых — 12 мкА при тех же напряжениях (рис. 8б).

Таким образом, добавление 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина в систему Al- C_{60} -ITO, позволило увеличить несимметричность темновых ВАХ практически в 2 раза. Фотоэлектрические характеристики подобных структур показали увеличение прямых токов на 3 порядка, что на 2 порядка выше возрастания токов плёнок на основе лишь фуллерена C_{60} .

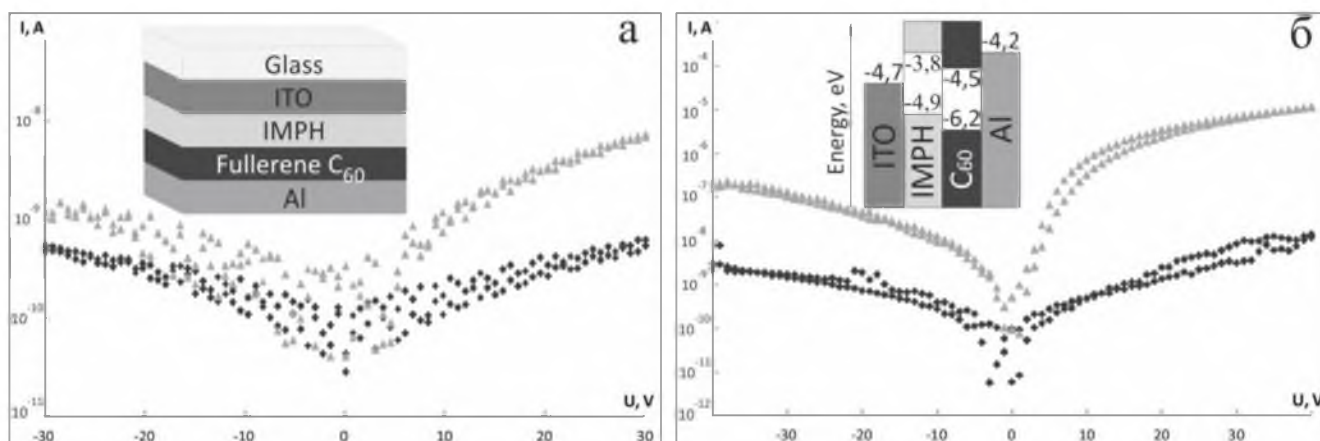


Рис.8. Темновые (◆) и световые (▲) вольт-амперные характеристики исследованного фуллерена C_{60} (а) и композита C_{60} -IMPH (б)

Вид вольт-амперных характеристик и анализ зонной диаграммы (вкладка рис. 8б) даёт возможность утверждать о том, что на границе раздела гидразон- C_{60} возникает потенциальный барьер, обусловленный различной морфологией базовых молекулярных систем.

В **четвёртой главе** приведены результаты исследований механизмов проводимости и расчёт оптической ширины запрещённых зон, представленных углеродных, органических и металлоорганических соединений с целью определения перспектив использования этих соединений в качестве

полупроводников. Для изучения процессов переноса заряда была взята классическая модель диодов Шоттки для новых металлоорганических соединений и модель Пула-Френкеля для исследуемых гетероструктур. На основании 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.

Для расчета величин запрещенных зон, полученных полупроводниковых структур, использовалось уравнение Таука, которое для прямозонных полупроводниковых материалов может быть записано в следующем виде:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (3)$$

где: $h\nu$ — энергия фотона; E_g — ширина запрещенной зоны полупроводниковой частицы; A — постоянная и α — коэффициент поглощения.

Допустив, что основными переходами между валентной зоной и зоной проводимости являлись не прямые разрешенные переходы, в зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего фотона, согласно формуле Таука (3), примем степенной показатель m равный двум.

При этом, влияние молекулярной специфики различных растворителей на стехиометрию углеродных плёнок фуллерена и формирование рабочего слоя, показало изменения ширины запрещенной зоны: C_{60} в $C_6H_5CH_3$ — 1.74 эВ; C_{60} в C_6H_6 — 1.85 эВ; C_{60} в CH_2Cl_2 — 1.77 эВ; C_{60} в $CHCl_3$ — 1.89 эВ; C_{60} в CCl_4 — 1.91 эВ (рис. 9а); РСВМ в дихлорметане — 2.75 эВ; РСВМ в хлороформе — 2.26 эВ; РСВМ в тетрахлорметане — 2.14 эВ; РСВМ в толуоле — 1.95 эВ; РСВМ в бензоле — 1.84 эВ (рис. 9б). Полученные результаты показывают возможность модернизации атомарной структуры углеродных плёнок посредством использования различных типов растворителей.

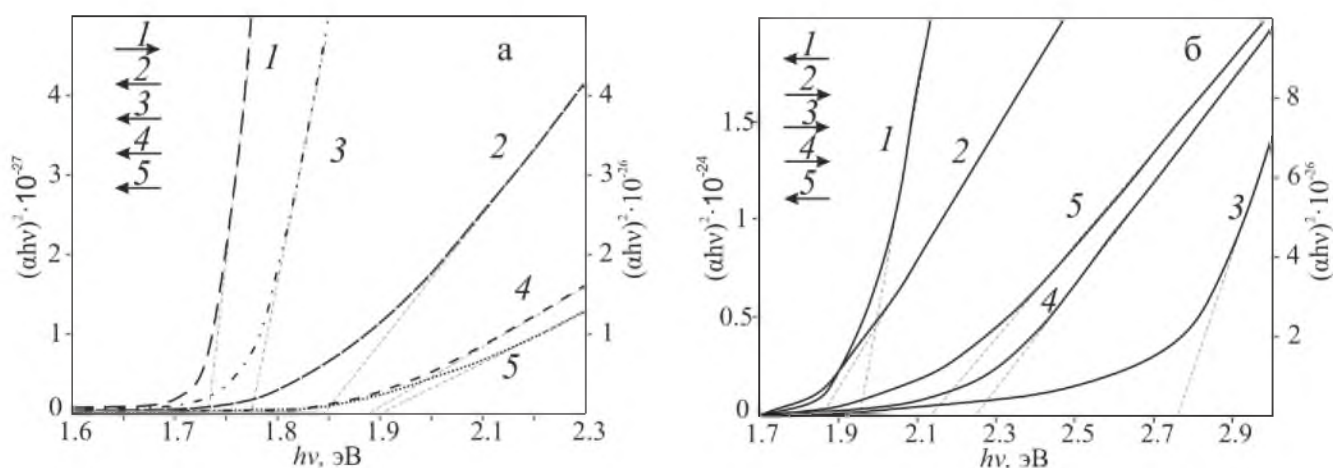


Рис.9. Оптическая ширина запрещенной зоны плёнок, а) фуллерена и б) РСВМ в зависимости от растворителя: 1) толуол; 2) бензол; 3) дихлорметан; 4) хлороформ; 5) тетрахлорметан;

По аналогии с углеродными материалами, при оценке ширины запрещённой зоны с применением уравнения Таука (3), обнаружено наличие энергетического барьера у органических материалов. Исходя из этого, было выдвинуто

предположение о поглощении зона-зона, при непрямым разрешенных переходах с коэффициентом 2. 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 PNI; 2.32 эВ для PNB1; 2.43 эВ для PNF1.

Для оценки возможности использования металлоорганических соединений (PMFP и PVAL) в органической электронике был рассчитан фактор идеальности η , который определялся по наклону линейной части прямого смещения графика $\ln(I) - V$ и рассчитывался из соотношения (4):

$$\eta = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)}, \quad (4)$$

Для определения механизма проводимости в полученных органических диодных структурах, их коэффициент идеальности η , рассчитанный из (4), сравнивался с параметрами идеального диода, значение η которого равно единице. В этом случае, чистый термоэлектронный эмиссионный механизм являлся доминирующим. Полученные значения η у исследуемых образцов значительно больше единицы, следовательно, механизм их проводимости намного сложнее.

Для определения доминирующего механизма переноса заряда, в “сэндвич” структурах (ITO–PMFP–Al и ITO–PVAL–Al), характеристики были проанализированы в логарифмической шкале (рис. 10). В этом случае, зависимость тока от приложенного напряжения описывается типичным степенным законом $I \sim V^m$, где m – значение наклона для каждой области приложенного напряжения характеризует кинетику носителей заряда. Резистивный механизм, характеризующийся $m_1 = 0.38$, для структуры PVAL работает на промежутке от 0 до 1.13 В, для PMFP от 0 до 1.125 В. Точковый режим с ограниченным пространственным зарядом ($m_2 = 1.78$) space charge limited conduction (SCLC) работает в диапазоне от 1.13 до 2.38 В – для PVAL и от 1.125 до 2.375 В – для PMFP. Степенные значения $m_3 = 1.5$ наблюдались при значениях напряжения более 2.38 В, что соответствует переносу заряда за счет механизма trap charge limited conduction (TCLC). Таким образом, показано, что практически все механизмы проводимости, присущие классическим диодам, наблюдались в исследуемых барьерных структурах.

Параметр подвижности носителей заряда является решающим фактором для определения возможности их транспортировки. Согласно модели SCLC Мотта-Герни, подвижность носителей заряда может быть описана следующим образом (5):

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_{eff} \frac{V^2}{d^3}, \quad (5)$$

где: ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ε_r – диэлектрическая проницаемость; d – толщина пленки; V – приложенное напряжение; μ_{eff} – эффективная подвижность заряда. В таком случае, эффективная подвижность заряда плёнок PMFP составила $1.47 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, для PVAL $1.18 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

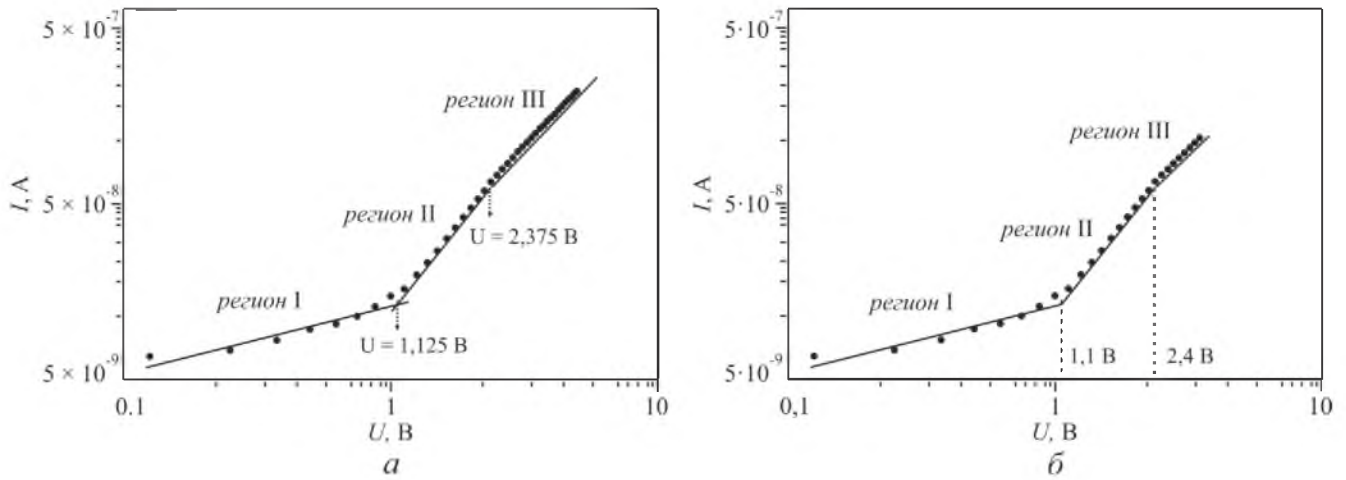


Рис. 10. Логарифм плотности тока как функция логарифма приложенного напряжения при отрицательном смещении при 300 К, (а) для PMFP, (б) для PVAL.

Для глубины понимания процесса переноса заряда, дополнительно были исследованы C-V характеристики на частоте 1 кГц (рис. 11) в диапазоне от -3 В до +3 В.

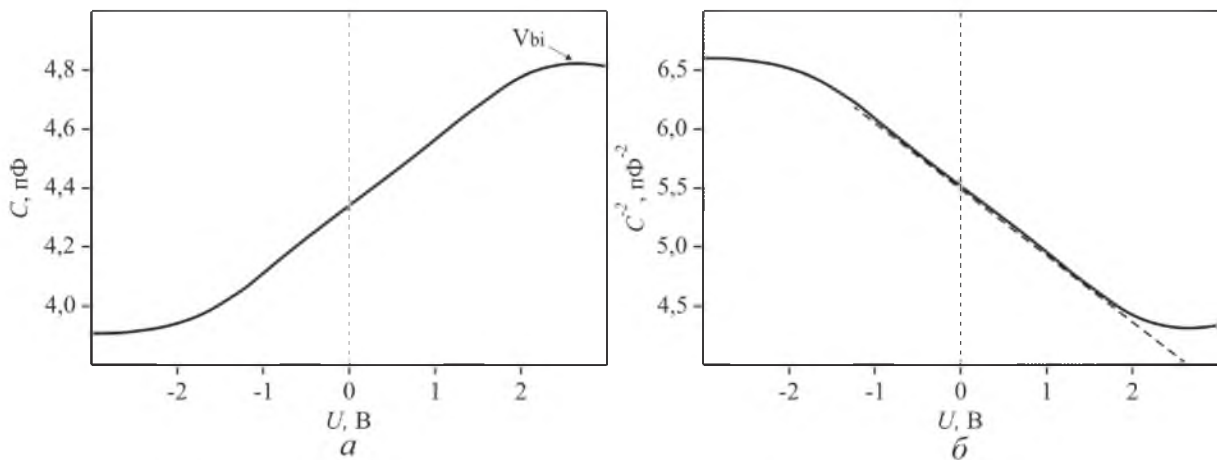


Рис. 11. Вольт-фарядные – (а), а также C^{-2} -V – (б) характеристики структуры ИТО–PVAL–Al.

Полученные результаты показывают, что ёмкость изначально увеличивается при смещении, что объясняется увеличением инжекции носителей заряда из электродов. Затем, после значения V_{bi} (напряжения, которое обычно определяет разницу между работой выхода анода и катода), ёмкость медленно уменьшается с увеличением напряжения. Это уменьшение ёмкости связано с рекомбинацией носителей заряда на границах раздела PVAL / электрод. Кроме того, измерения C-V предоставляют информацию о встроенном потенциале и плотности носителей в структуре. Исходя из этого, C-V характеристику можно представить согласно соотношения Мотта-Шоттки (6):

$$C^{-2} = \frac{2(V_{bi} - V)}{A^2 \epsilon_0 \epsilon_r q N_a}, \quad (6)$$

где: V_{bi} - встроенное напряжение; V - приложенное напряжение смещения; A - активная область, а N_a - концентрация носителей заряда. На рисунке 11, б показан график Мотта-Шоттки. Значение напряжения V_{bi} можно рассчитать из линейной части графика C^{-2} - V . Кроме того, концентрация носителей выводится с помощью соотношения Мотта-Шоттки. Полученные значения напряжения V_{bi} и концентрации носителей N_a составляют 2.53 В и $9.75 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Особенность природы органических и металлоорганических соединений не позволяет применить классическую модель для описания фототока органических фотоэлементов. Поэтому, механизмы проводимости в таких структурах имеют множество трактовок. Одним из наиболее приемлемых механизмов объяснения токопереноса в гетероструктурах является прыжковый перенос носителей заряда, при котором происходит процесс «перескока» электрона с одной молекулы на другую. В этом случае, одним из наиболее приемлемых описаний прыжковой проводимости является модель Пула – Френкеля (7):

$$I = A \cdot U \cdot \exp\left(\frac{\sqrt{U}}{t}\right), \quad (7)$$

где: I , U – ток и приложенное напряжение; A , t – константы аппроксимации.

В результате применения модели Пула – Френкеля для исследуемых гетероструктур на основе фуллерена и металлоорганических соединений, получено очень хорошее совпадение теории с экспериментом, но при разных оптимальных значениях параметров A и t . Значения A и t для прямой ветви составили $1.10\text{E}-10$ и 0.22 , для обратной $1.10\text{E}-11$ и 0.17 соответственно (рис. 12). Таким образом, наши исследования показывают, что представленные органические и металлоорганические соединения имеют перспективу для применения в качестве полупроводниковых материалов в органической оптоэлектронике.

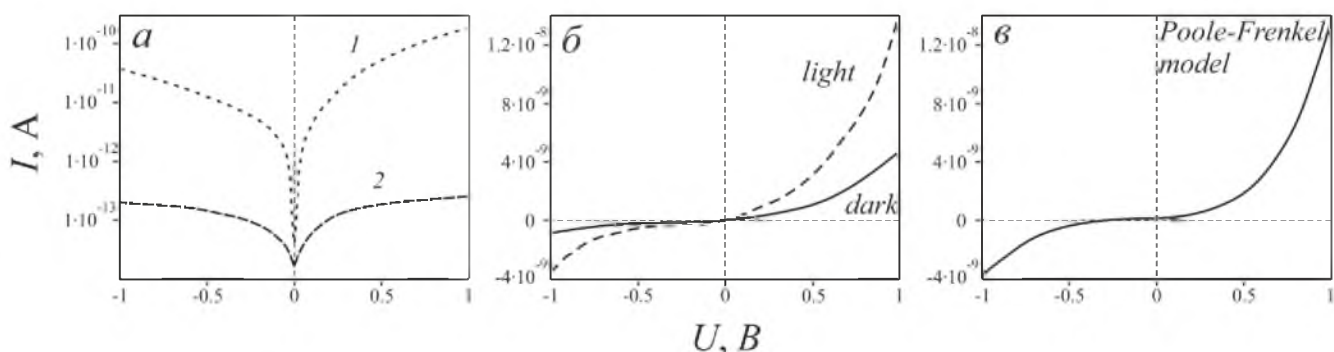


Рис.12. (а) Экспериментальные вольт-амперные характеристики PMFP (1) и органического лиганда (2), (б) темновые и световые ВАХ гетероструктуры ITO-PMFP-C₆₀-Al, (в) расчётные значения по модели Пула-Френкеля

В **заключении** представлены основные научные и практические результаты работы.

Основные результаты работы и выводы

Основные результаты исследований в данной диссертационной работе состоят в следующем:

1. Установлены физические свойства широкого спектра модификаций органических материалов: IMPH; Hydrazone; IFA; PHI; PHBI; PHFI, и металлоорганических соединений: PVAL; 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: PVAL; 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: $\sim 1.47 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для PMFP и $1.18 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ для PVAL. На основе вольт-фарадного анализа рассчитана концентрация носителей заряда, при помощи модели Мотта-Шоттки, которая составила порядка $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

4. На основе металлоорганических соединений (PVAL) 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), 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-C₆₀-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 C₆₀.

Список основных печатных работ:

1. Gusev, A.N. The Voltage–Current Characteristics and Photoelectric Effect of Fullerene C₆₀–N-Isoamylisatin 4-Methylphenylhydrazone Heterostructures / A.N. Gusev, A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko, A.S. Tyutyunik // Technical Physics Letters. – 2019. – V. 45, N. 10. – P. 997 – 1000.

2. 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.

3. 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.

4. Mazinov, A.S. Effect of masses of active layers of C₆₀-4-methylphenylhydrazone N-isoamylisatin 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.

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

6. 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.

7. 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.

8. Starostenko, V.V. Nanostructured 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.

9. 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.

10. Мазинов, А.С. Вольт-амперные и спектральные характеристики гетероструктур водорастворимый фуллерен – 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина / А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.С. Тютюник // Прикладная физика. – 2021. – № 3 – С.54.

Перечень докладов на международных конференциях:

11. Mazinov, A.S. Structure and conductive properties of C₆₀ films and fullerene-containing materials deposited using aromatic and non-aromatic solvents / A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko // ITM Web of Conferences. – 2019. – V.30. – P. 08010.

12. 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.

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

14. 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.

15. Кратка, А.О. Электрические характеристики тонких плёнок фуллеренсодержащего материала / А.О. Кратка, Н.Г. Горбунов, А.С. Тютюник // Современные проблемы физики и технологий: сборник трудов VIII-ой Международной молодежной научной школы-конференции, Москва, апрель 2019 г. – Москва, 2019. – С. 256 – 257.

16. Мазинов, А.С. Синтез и проводящие свойства кремний-углеродных наноструктур полученных методом высокотемпературного плазмохимического синтеза / А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко // Микроэлектроника – 2020: сборник трудов Международной конференции, Гурзуф, октябрь 2020 г. – Гурзуф, 2020. – С. 87 – 90.

17. 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.

18. 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.

19. Тютюник, А.С. Взаимодействие электромагнитного излучения с неупорядоченными углеродными и кремниевыми тонкими плёнками / А.С. Тютюник, А.С. Мазинов, В.С. Гурченко, А.А. Нудьга // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КРЫМИКО-2020): сборник трудов 30-ой Международной конференции, Севастополь, сентябрь 2020 г. – Севастополь, 2020. – С. 313 – 314.

20. 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.