

## Влияние допирования атомами N, Br и F на электродинамические характеристики и физические свойства изатин- $\beta$ -анила

© А.Н. Гусев, А.С. Мазинов,<sup>¶</sup> А.С. Тютюник, И.Ш. Фитаев, В.С. Гурченко, Е.В. Брага

Крымский федеральный университет им. В.И. Вернадского,  
295007 Симферополь, Россия

<sup>¶</sup> e-mail: mazinovas@cfuv.ru

Поступило в Редакцию 7 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 2 июня 2020 г.

Принято к публикации 29 июня 2020 г.

Рассмотрено взаимодействие электромагнитного излучения 250–850 nm, 2.5–15.3  $\mu\text{m}$  и 11.5–17.1 mm с пленками на основе изатин- $\beta$ -анил  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_{2}\text{O}$ , осажденными методом полива из раствора. Показано, что модификация исходной структуры атомами N, Br и F приводит к девиации частоты и изменению амплитуды люминесценции, а также к изменению частотных зависимостей коэффициентов поглощения относительно исходного изатин- $\beta$ -анила.

**Ключевые слова:** органические тонкие пленки, электромагнитное излучение, изатин, СВЧ, оптический спектр, люминесценция, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50278.120-20

### Введение

Все больше внимания разработчиков уделяется органическим материалам, которые своим разнообразием свойств и форм позволяют значительно расширить исходную элементную базу современных электронных приборов. Наиболее внушительные результаты достигнуты в оптоэлектронике, где, наряду с традиционными полупроводниковыми проводящими свойствами, органические материалы обладают достаточно высокой флуоресценцией, а квантовая эффективность некоторых видов приближается к 100% в видимом спектре [1]. Последние разработки органических светодиодов (OLED) демонстрируют отличные результаты в области белого, синего полупроводникового освещения и полноцветного дисплея следующего поколения [2]. Так, например, почти все высокоэффективные синие OLED, использующие флуоресцентные органические материалы, представляют собой многослойные устройства, которые состоят из пакета органических слоев для улучшения инжекции, транспорта и рекомбинации носителей зарядов в излучающем слое [3]. Наряду с ними, органические полупроводниковые наноструктуры являются важными компонентами в конфигурации полупроводникового устройства и имеют ряд преимуществ благодаря легкости изготовления, более низкой стоимости, простоте структурной модификации и меньшего веса конечного продукта, что в сумме позволяет значительно улучшить производительность конечного продукта [4,5]. В частности, была достигнута подвижность носителей заряда органических полевых транзисторов (OFET) более  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6], а эффективность преобразования мощности (PCE) в объемных гетеропереходах (ВНГ) солнечных элементов достигла 17.3% [7].

Хороший перенос заряда, эмиссия и фотостабильность органических соединений дали толчок для дальнейших исследований и разработок эффективных фототальванических устройств. Так, после первого (кристаллические) и второго (тонкопленочные) поколений солнечных фотоэлементов внимание исследователей обращено на третье — DSSC (dye-sensitized solar cell) [8]. DSSC привлекли значительное внимание как заманчивая альтернатива традиционным полупроводниковым фотоэлектрическим устройствам, которые могут быть изготовлены из экологически чистых, недорогих материалов [9]. В свою очередь, использование различных модификаций органического гидразона в качестве эффективного донора, наряду с простотой синтеза и быстрой способностью переносить заряд, позволило улучшить характеристики фотопреобразующих элементов с объемным гетеропереходом [10,11].

Современные достижения технологий изготовления органических материалов обеспечивают уникальный и особый вклад в конструировании электронных устройств [12]. Органические тонкие пленки в основном получают методами обработки растворов жидких растворителей: капельного литья, спинового покрытия, лезвия дозирования (doctor blade) и распыления [13]. Исследования [14,15] показали, что азометиновые производные изатина зарекомендовали себя как доступные фотохромные материалы. А применение производных изатина в фотоэнергетике позволило получить КПД свыше 9% [16]. Тем не менее системных работ в данном направлении для органических электролюминесцентных устройств явно недостаточно.

Расширение знаний с целью получения оптических материалов с заданными частотными характеристиками побудило нас к исследованию новой серии производных

изатина, допированных атомами азота, брома и фтора, имеющих близкое строение. К тому же частотные свойства органических материалов используются, как правило, в видимом диапазоне и слабо задействованы в ИК и СВЧ диапазонах. В связи с этим целью настоящей работы было также изучение частотных свойств исходного изатина и его производных, допированных атомами азота, брома и фтора в микроволновом и оптическом диапазонах.

## 1. Постановка эксперимента

Отправной точкой эксперимента являлась отличительная особенность изатинов — возможность переизлучения ультрафиолетового спектра в видимый диапазон [17]. Исследования спектров люминесценции проводились при помощи прибора „FluoroMax-4“. Для выявления оптимального максимума возбуждающего излучения была задействована стандартная методика импульсного возбуждения, при которой производится многократное облучение рабочих слоев органических пленочных структур. Учитывая параметры максимумов возбуждения, измерялись спектры люминесценции.

Для определения электродинамических характеристик, коэффициентов прохождения, отражения и поглощения в видимом диапазоне применялся спектрофотометр 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 nm, с шириной щели 0.1–2 nm. В качестве нормирующего базиса использовалась чистая подложка. Взаимодействие на длинах волн 2.5–15.3  $\mu\text{m}$  с органическим материалом исследовалось на ИК-фурье-спектрометре Agilent Cary 630 в диапазоне пространственных частот 650–4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Исследование пропускания, отражения и потерь на материале в СВЧ диапазоне (11.5–17.1 mm) осуществля-

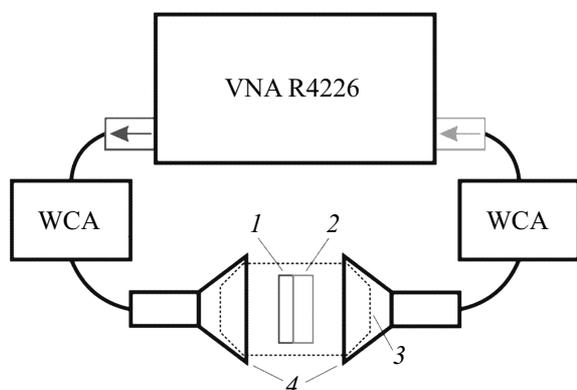
лось методом свободного пространства. Отличительной особенностью данного метода является бесконтактное неразрушающее исследование материала без жесткой привязки к геометрическим размерам образца, что присуще другим СВЧ методам. Принципиальная схема измерительной системы представлена на рис. 1. В качестве измерительной аппаратуры был использован векторный анализатор цепей (VNA) серии „Панорама“ P4226 от компании Микран. К портам VNA подключались передающая и приемная антенны П6-40/1 фазостабильными коаксиальными кабелями КСФ26-13РН-13Н-700. Ошибки в измерениях  $S$ -параметров в свободном пространстве из-за многократных отражений устранялись путем калибровки. Объект взаимодействия располагался в дальней зоне (зона Фраунгофера) каждой из антенн в специальном диэлектрическом держателе, вносящем малые возмущения в распространение электромагнитной волны. Низкочастотная проводимость и резистивность на постоянном токе исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A.

В качестве объектов взаимодействия использовались четыре модификации органического вещества. Молекулярной основой выступал изатин- $\beta$ -анил  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$  ( $\beta\text{A}$ ), в дальнейшем это соединение было модифицировано посредством добавления группы NH-фенилгидразон изатина  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$  (PHI). Замена атома водорода в ароматическом кольце PHI атомами брома и фтора позволило получить молекулярные органические соединения: фенилгидразон 5-бромизатина  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{BrN}_3\text{O}$  (PHBI) и фенилгидразон 5-фторизатина  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{FN}_3\text{O}$  (PHFI).

Использованные гидразоны получали кипячением соответствующих изатинов с солянокислым фенилгидразином в 96% этаноле. Целевые продукты выделяли фильтрованием и очищали перекристаллизацией из этанола. Чистота и строение соединений подтверждали по данным  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и элементного анализа.

Для определения фазовой чистоты исходных органических материалов в твердой фазе был использован метод рентгенофазового анализа. Запись рентгенограмм  $\beta\text{A}$ , PHI, PHBI, PHFI проводилась на дифрактометре общего назначения ДРОН-3 (схема фокусировки по Брэггу–Брентано с использованием графитового монохроматора) в угловой области  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $70^\circ$ . Также была использована рентгеновская трубка с медным анодом  $\lambda(K_\alpha) = 0.154184 \text{ nm}$ . Первичный и вторичный пучки ограничивались щелями: горизонтальной — 0.25 mm, вертикальной — 6 mm, щелями Соллера — 0.5 mm. Скорость вращения детектора —  $0.5^\circ/\text{min}$ , постоянная времени —  $1 \cdot 10^3 \text{ imp/s}$ . Скорость вращения образца — 120 оборотов в минуту (ось в плоскости съемки).

После проведения рентгенофазового анализа дальнейшие исследования проводились непосредственно с тонкими пленками изатинов. Формирование пленок из твердой фазы исходного материала осуществлялось методом полива из раствора. В качестве растворителя применялся хлороформ при концентрации исходного



**Рис. 1.** Структурная схема СВЧ измерительной системы: 1 — исследуемый образец; 2 — диэлектрическая подложка; 3 — диэлектрическая линза; 4 — рупорные антенны.

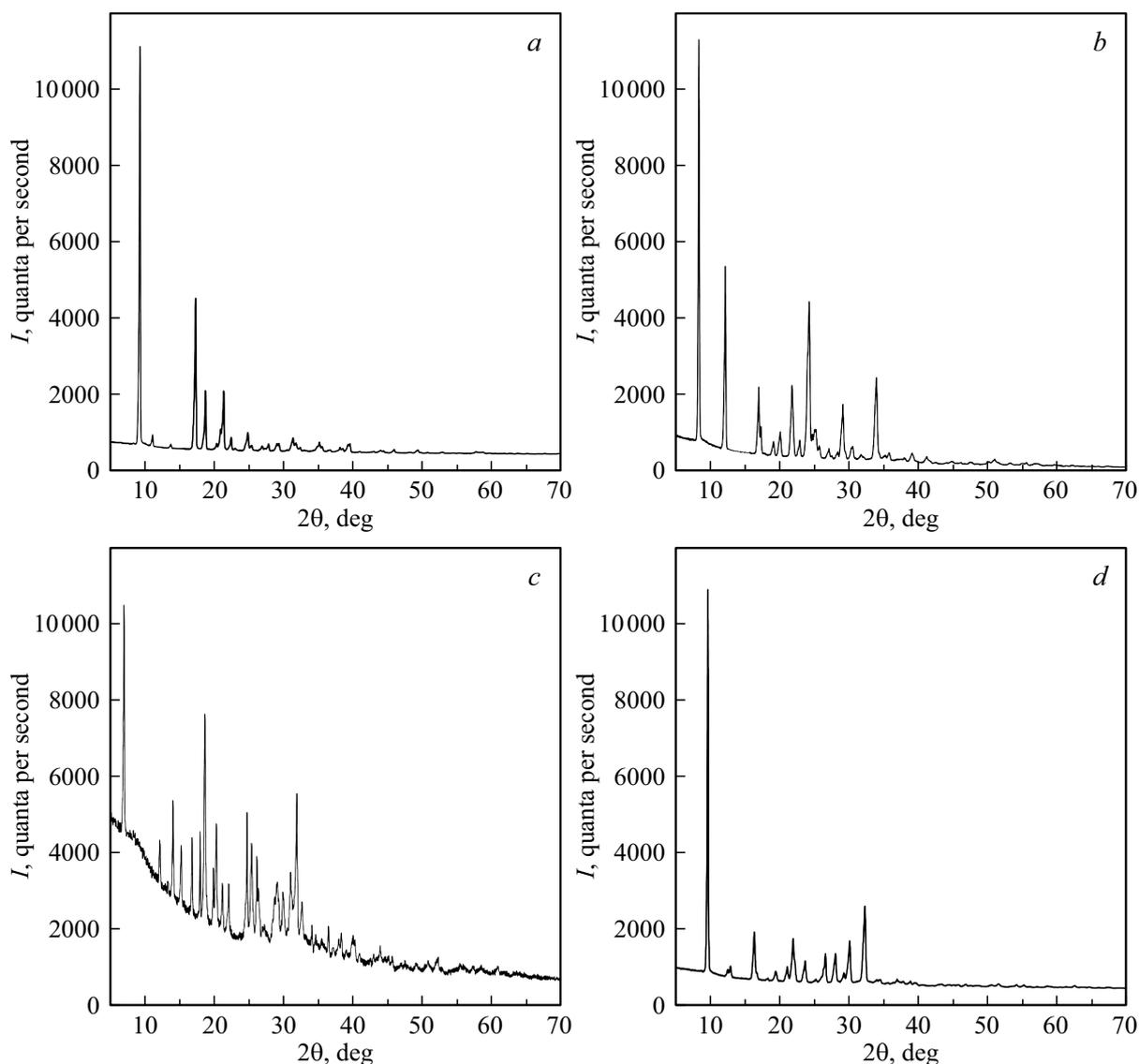


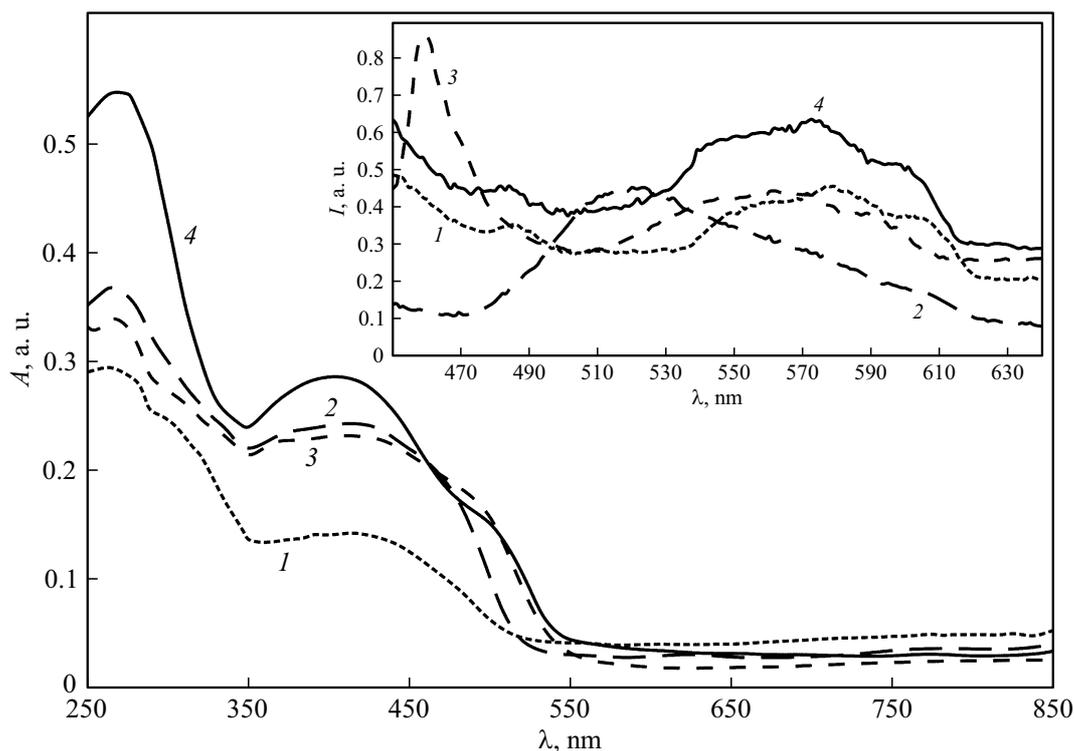
Рис. 2. Рентгенограммы органических изатинов в твердой фазе: *a* —  $I\beta A$ , *b* — PNI, *c* — PNB1, *d* — PNF1.

вещества в растворе 0.5 mg/ml. Выдержка суспензии (не менее 48 h) осуществлялась при комнатной температуре, после чего растворы в объеме 1 ml наносились на диэлектрические и проводящие подложки. В качестве подложек использовались покровные стекла размером  $18 \times 18$  mm. Данные размеры сопоставимы с размерами раскрыва рупорной антенны, что позволило минимизировать граничные эффекты при измерении взаимодействия со сверхвысокочастотным излучением.

## 2. Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ  $I\beta A$  в порошковом виде показал, что данный органический материал обладает моноклинной сингонией со сторонами:  $a = 7.7364 \text{ \AA}$ ;  $b = 9.4752 \text{ \AA}$ ;  $c = 21.8820 \text{ \AA}$ . При этом пространственная группа  $C2/c$  может выстраиваться при

углах  $\alpha = 96.374 \pm 0.01^\circ$ ;  $\beta = 96.063 \pm 0.01^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$  (рис. 2, *a*). Добавление группы NH в исходную органическую молекулярную структуру  $I\beta A$  существенно не меняет систему координат кристаллической решетки, и решетка также может быть отнесена к моноклинной сингонии со сторонами:  $a = 5.9961 \text{ \AA}$ ;  $b = 12.7197 \text{ \AA}$ ;  $c = 21.6193 \text{ \AA}$  при пространственной группе  $P2_1/c$  и углами  $\alpha = 97.721 \pm 0.01^\circ$ ;  $\beta = 91.936 \pm 0.01^\circ$ ;  $\gamma = 93.664 \pm 0.01^\circ$  (рис. 2, *b*). Добавление Br и F в модифицированную молекулу PNI вносит изменения в параметры углов и ребер элементарных ячеек органического вещества. В результате PNB1 обладает орторомбической сингонией со сторонами  $a = 7.7871 \text{ \AA}$ ;  $b = 11.0126 \text{ \AA}$ ;  $c = 15.5742 \text{ \AA}$ . Пространственная группа  $P2_12_12_1$  с углами:  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$  (рис. 2, *c*). Последний органический материал PNF1 также относится к орторомбической сингонии со сторонами



**Рис. 3.** Оптические спектры поглощения и спектры люминесценции (вставка) пленок изатинов: 1 —  $I\beta A$ , 2 — PHI, 3 — PHBI, 4 — PHFI.

$a = 6.484 \text{ \AA}$ ;  $b = 8.725 \text{ \AA}$ ;  $c = 11.672 \text{ \AA}$  при пространственной группе P-1 с углами  $\alpha = 69.98 \pm 0.03^\circ$ ;  $\beta = 75.43 \pm 0.03^\circ$ ;  $\gamma = 88.33 \pm 0.03^\circ$  (рис. 2, d).

Люминесцентные свойства изатинов исследовались на максимумах возбуждения, которые соответствовали ближнему ультрафиолетовому спектральному диапазону:  $I\beta A$  — 365 nm, PHI — 360 nm, PHBI — 350 nm, PHFI — 360 nm, тогда как экстремумы люминесценции лежали в диапазоне 450–610 nm (вставка на рис. 3).

Исходная молекулярная основа  $I\beta A$  (вставка на рис. 3, кривая 1) характеризуется двумя максимумами: первый, слабовыраженный пик в сине-зеленом диапазоне 480–495 nm, второй, более широкий, в длинноволновой части 520–600 nm. Пленка, структурно усложненная связью NH (вставка на рис. 3, кривая 2), имела пик, смещенный в сине-зеленую спектральную область 490–540 nm. Допирование фенилгидразон изатина атомами брома (вставка на рис. 3, кривая 3) и фтора (вставка на рис. 3, кривая 4) возвращают первоначальную форму спектров люминесценции, а также смещает длинноволновый пик обратно на  $\sim 580$  nm с максимальным значением у PHFI пленок. Отдельно стоит отметить появление узкополосного коротковолнового пика модификации PHBI в сине-зеленом диапазоне (450–480 nm). Кривые поглощения характеризуются двумя максимумами: на отрезке длин волн 250–350 и 350–450 nm. При увеличении длины волны, начиная от зеленого 550 nm и до красного спектрального диапазона, прослежива-

ется общее падение коэффициента поглощения, спектральные зависимости носят линейный характер. Общей тенденцией при усложнении молекулярной единицы от  $I\beta A$  до PHFI является увеличение интенсивности пиков поглощения. Так, например, резкое возрастание поглощения до 89% при добавлении фтора наблюдается в диапазоне 270–280 nm (рис. 3).

Оценка морфологии поверхности пленочных структур органических веществ осуществлялась при помощи отражающей и просвечивающей микроскопии на микроинтерферометре ЛОМО МиИ-4М (рис. 4). Отметим общую неоднородность и многообразие рельефов при идентичной концентрации исходного материала на диэлектрических подложках. Исходя из этого, толщины органических пленок были получены методом усреднения. Толщины молекулярной „лучеобразной“ основы  $I\beta A$  составляют 400–500 nm (рис. 4, a). Добавление NH-группы преобразуется в дифференцированную структуру толщиной 300–400 nm (рис. 4, b). При допировании атомом брома пленки изатина формируют размытые островковые объекты, толщины которых составляют 480–580 nm (рис. 4, c). Добавка фтора приводит к „условной“ однородности с толщиной 500–600 nm (рис. 4, d).

Для учета влияния допирования молекул изатинов атомами Br и F, а также NH-группой на смещение фундаментальной полосы поглощения было выдвинуто предположение о поглощении зона-зона при косвенных

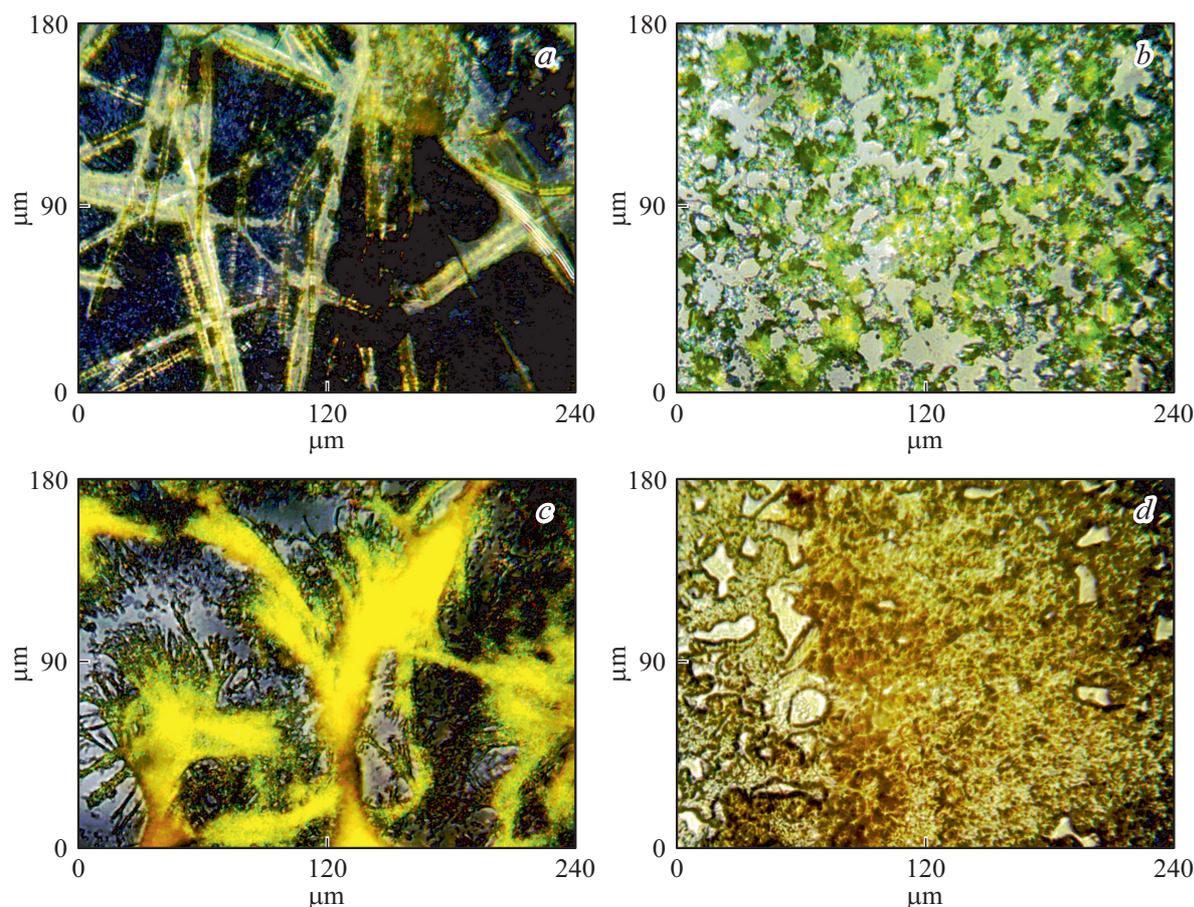


Рис. 4. Микроскопия тонких пленок изатинов: *a* —  $I\beta A$ , *b* — PNI, *c* — PNBi, *d* — PNF1.

разрешенных переходах с коэффициентом 2 [18,19].

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m,$$

где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $A$  — константа,  $h\nu$  — энергия оптического кванта,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны материала. Оценка влияния молекулярной структуры изатина на смещение края фундаментального поглощения и изменения ширины запрещенной зоны органического полупроводника показала незначительные изменения: 2.42 eV для  $I\beta A$ ; 2.51 eV для PNI; 2.32 eV для PNBi; 2.43 eV для PNF1 (рис. 5).

При исследовании спектральных зависимостей средневолнового ИК диапазона необходимо отметить значительное количество пиков поглощения, обусловленное сложностью строения молекул (рис. 6).

В диапазоне  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  наблюдается несколько полос поглощения в органическом соединении  $I\beta A$ , связанных с валентным колебанием C–H-групп. Менее интенсивные пики в диапазоне  $1740\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$  обусловлены валентным колебанием C=O, соответствующие классу вещества амид I. Пик при значении волнового числа  $1612\text{ cm}^{-1}$  связан с деформационным колебанием N–H и валентным колебанием N–C=O, что характерно для класса амид II. В области  $1610\text{--}1364\text{ cm}^{-1}$  основную роль в поглощение вносят валентные колебания

C=C бензольных колец. Следующая условная последовательность максимумов поглощения расположена при  $1295\text{--}1054\text{ cm}^{-1}$  и формируется под действием деформационных и валентных колебаний таких фрагментов молекулы, как C–N, C–C, C–H. При  $1128\text{--}744\text{ cm}^{-1}$  определяющую роль играют деформационные колебания C–H-групп в бензольных кольцах и алкильном заместителе.

Рассматривая PNI, видим, что, как и в PNF1, валентное колебание N–H в диапазоне волновых чисел  $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  отсутствует. Валентное колебание C–H в диапазоне  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  характеризуется пиками  $2920$  и  $2853\text{ cm}^{-1}$ . Соответствие классу амид I и амид II определяется последовательностью пиков  $1729$ ,  $1682$  и  $1615\text{ cm}^{-1}$  для PNI, тогда как принадлежность PNF1 к данным классам определяется пиками  $1597$ ,  $1552\text{ cm}^{-1}$ . Амид I связан с валентным колебанием C=O, тогда как амид I деформационным N–H и валентным N–C=O. Для органического соединения PNBi в области  $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  появляются два пика средней интенсивности, связанные с валентным колебанием N–H (первичные амиды), — так называемые ассоциированные группы  $\text{NH}_2$ . Далее в диапазоне  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  наблюдается несколько полос поглощения, связанные с

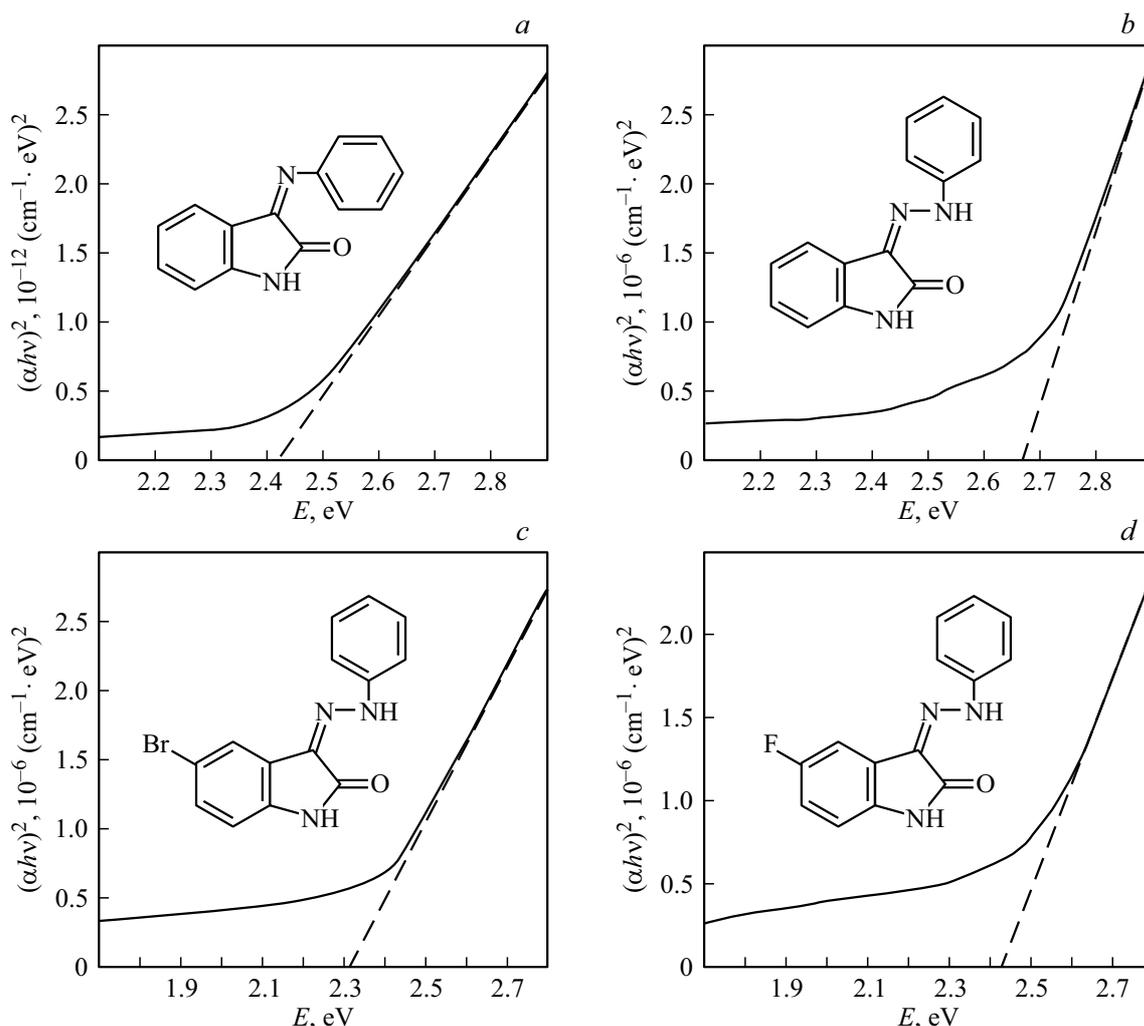


Рис. 5. Оптическая ширина запрещенной зоны тонких пленок изатинов: *a* —  $\beta A$ , *b* — PNI, *c* — PNB, *d* — PNF.

колебаниями C–H-групп, однако в сравнении с PNF интенсивность этих пиков незначительна. Валентные колебания C = O, характеризующие класс вещества амид I в диапазоне  $1740\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ , проявляются одним интенсивным пиком  $1686\text{ cm}^{-1}$ . В свою очередь, полоса, характерная для амида II  $1630\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ , определена двумя пиками:  $1593\text{ cm}^{-1}$  слабой интенсивности и  $1556\text{ cm}^{-1}$  сильной. Данные взаимодействия соответствуют деформационным колебаниям N–H и валентным N–C = O (см. таблицу).

Относительно малые толщины и специфика природы высокоомной резистивности органических материалов накладывают повышенные требования к чувствительности измерительной аппаратуры и точности настройки измерительной системы. Использование векторного анализатора цепей позволило получить не только достаточно точные данные измерений, но и обеспечить автоматизированную систему калибровки измерительной цепи. Из доступных типов калибровок был выбран метод калибровки TRL (Thru, Reflect, Line), отличающийся достаточно точными итоговыми результатами замеров

при малом количестве шагов настройки и используемых калибровочных мер. В широком спектре параметров, который способен измерить векторный анализатор, были выбраны S-параметры, с помощью которых можно получить значения отношений прошедшей и отраженной мощности к падающей. Имея коэффициенты отражения и пропускания (рис. 7, *a, b*), был вычислен коэффициент потерь (рис. 7, *c*), описывающий как энергию, поглощенную образцом, так и излучаемую в свободное пространство благодаря дифракции без попадания в приемную антенну.

Полученные коэффициенты пропускания электромагнитной волны показали, что в диапазоне до 24 GHz у большинства исследуемых органических структур этот показатель выше, чем у чистой подложки без какого-либо покрытия. Данное явление может объясняться тем, что фронт волны от рупорной антенны не является плоским, и структура органическая пленка–стеклянная подложка может быть представлена линзой, способной больше преломлять падающее излучение, и тем самым выпрямлять цилиндрический фронт волны, направляя

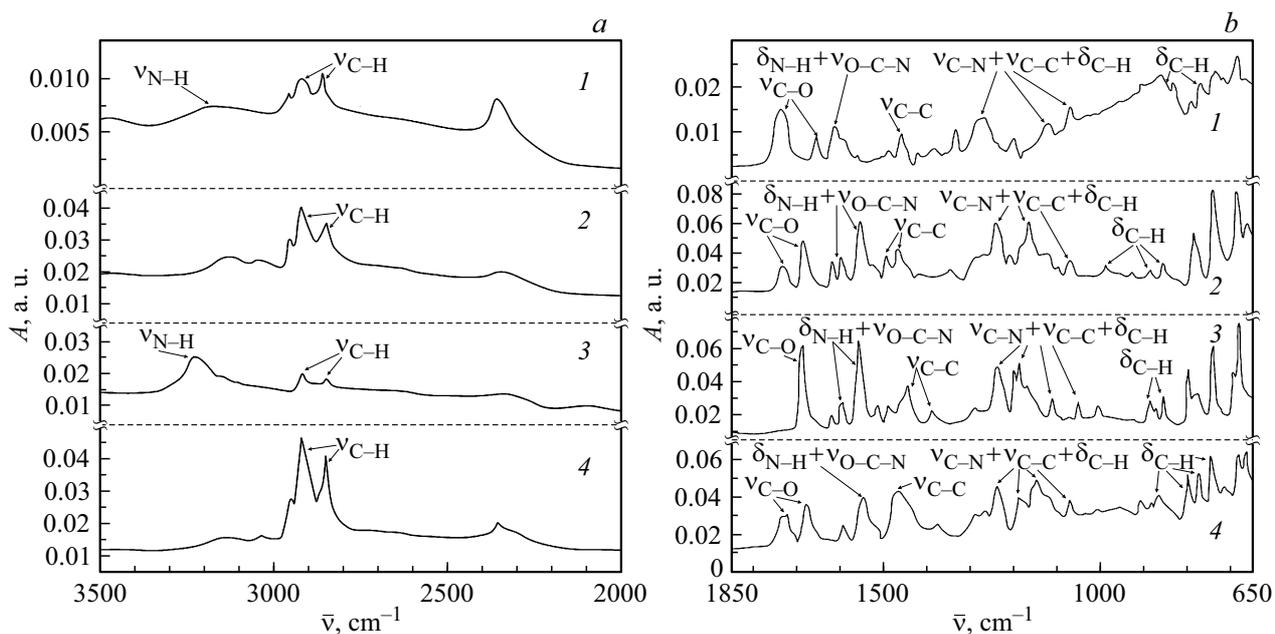
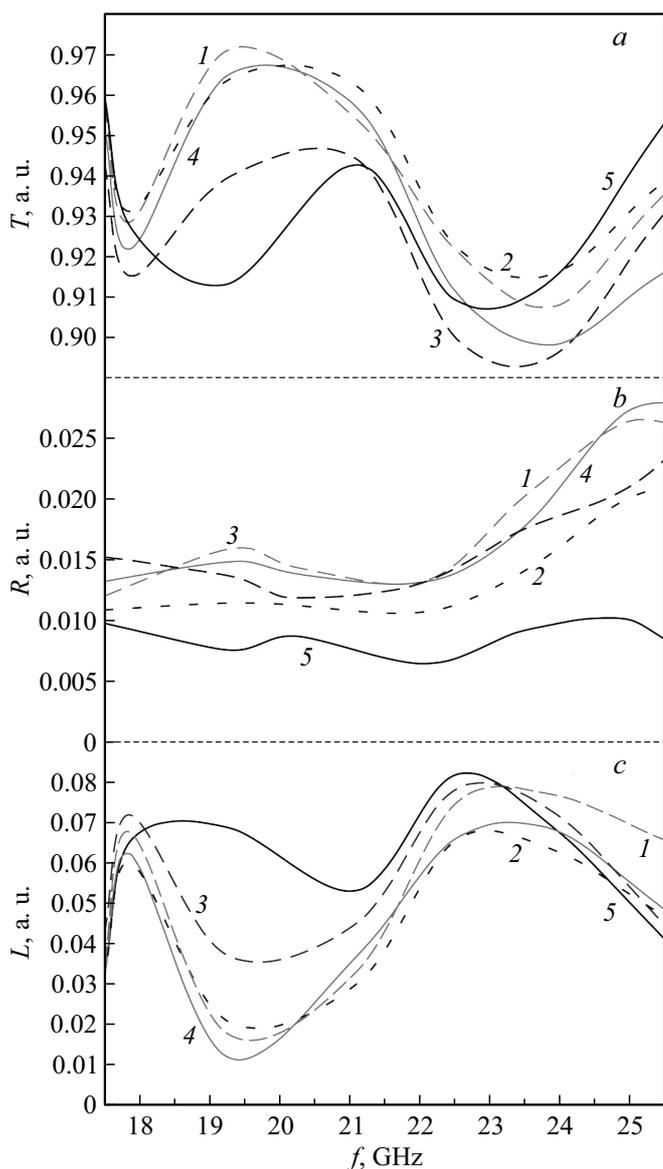


Рис. 6. Зависимости величины поглощения ( $A$ ) от спектроскопического волнового числа ( $\bar{\nu}$ ) средневолнового ИК диапазона тонких пленок изатинов: 1 —  $I\beta A$ , 2 — PHI, 3 — PHVI, 4 — PHFI.

Основные пики поглощения исследуемых органических материалов

Диапазон, $\text{cm}^{-1}$	Материал	Группа	Пики поглощения, $\text{cm}^{-1}$	Диапазон, $\text{cm}^{-1}$	Материал	Группа	Пики поглощения, $\text{cm}^{-1}$
3500–3100	$I\beta A$	N–H ( $\nu$ -колебания) первичные амиды	3246	1610–1364	$I\beta A$	C–C ( $\nu$ -колебания)	1459
	PHI		–		PHI		1492, 1464
	PHVI		3237, 3222		PHVI		1446, 1392
	PHFI		–		PHFI		1474, 1459, 1377
3000–2800	$I\beta A$	C–H ( $\nu$ -колебания)	2924, 2857	1295–1054	$I\beta A$	C–N ( $\nu$ -колебания) C–C ( $\nu$ -колебания) C–H ( $\delta$ -колебания)	1269, 1120, 1071
	PHI		2920, 2853		PHI		1241, 1166, 1071
	PHVI		2920, 2849		PHVI		1241, 1202, 1114, 1054
	PHFI		2929, 2849		PHFI		1239, 1189, 1149, 1071
1740–1630	$I\beta A$	C=O ( $\nu$ -колебания) класс вещества амид	1735, 1653	1128–744	$I\beta A$	C–H ( $\delta$ -колебания)	866, 773
	PHI		1729, 1682		PHI		989, 857, 788
	PHVI		1686		PHVI		890, 803
	PHFI		1720, 1675		PHFI		864, 803, 751
1630–1510	$I\beta A$	N–H $\delta$ -колебания N–C=O ( $\nu$ -колебания) амид	1612	750–650	$I\beta A$	C–H ароматическая	741, 687
	PHI		1615, 1597, 1552		PHI		743, 687
	PHVI		1593, 1556		PHVI		747, 698, 687
	PHFI		1545		PHFI		685, 669



**Рис. 7.** СВЧ характеристики: *a* — прохождение, *b* — отражение, *c* — потери, где: 1 —  $I\beta A$ , 2 — РНI, 3 — РНВI, 4 — РНFI, 5 — чистое стекло.

больше энергии в приемную антенну, чем чистая стеклянная подложка.

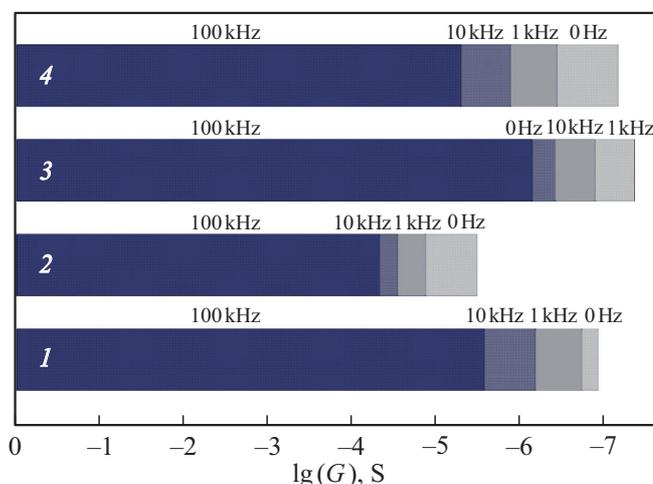
Коэффициент пропускания отличен для разного производного изатина, и имеется частотная зависимость. Минимальное вносимое ослабление среди исследуемых материалов обнаружено у  $I\beta A$  на частоте 19.5 GHz с показателем в 97% пропускания от падающей мощности. Однако уже на частоте 24 GHz показатель пропускания у  $I\beta A$  падает до 90.5%, что ниже, чем у чистой стеклянной подложки на данной частоте — 91%. Относительно существенное среди исследуемых образцов ослабление падающей волны обнаружено у образца РНВI с показателем коэффициента пропускания 89% на частоте 23.4 GHz, но на частоте 20.5 GHz этот показатель

поднимается до 94.5%, что также выше, чем у чистой подложки — 93.5%.

В отличие от коэффициента пропускания коэффициент отражения у исследуемых структур (1.1–2.8%) выше, чем у чистой стеклянной подложки (1%). При этом рост коэффициента отражения с увеличением частоты характерен для всех производных изатина. Данный эффект объясняется дифракционными явлениями, связанными с соотношением геометрических размеров образца и длиной волны электромагнитного излучения.

Обобщая микроволновые частотные зависимости оптических коэффициентов, необходимо заметить, что процесс взаимодействия достаточно сложен и обусловлен нетривиальной природой проводимости в органических пленках. Поэтому были проведены дополнительные исследования проводящих свойств рабочих пленок в системе Al-XX-ITO, представляющей собой „сэндвич“ структуру, где XX:  $I\beta A$ , РНI, РНВI и РНFI, на постоянном и переменном токе. Для сравнительного анализа влияния внутримолекулярной структуры на проводимость выбирались среднестатистические значения при фиксированном напряжении (1 V), которые усреднялись не менее чем по пяти измерениям и не менее чем для трех образцов (рис. 8).

Общим свойством механизма проводимости для исследуемых молекулярных структур является его нелинейность, возрастающая с увеличением напряжения, а также колоколообразная частотная зависимость. При этом стационарная проводимость для исходного соединения  $I\beta A$  лежит в пределах  $1.13 \cdot 10^{-7}$  S. Для соединения РНI проводимость составила  $3.02 \cdot 10^{-6}$  S, что, скорее всего, связано с внедрением связи NH в структуру  $I\beta A$ . Добавление в молекулярный состав РНI атомов Вg и F более чем на порядок уменьшило проводящие свойства пленочных структур. Так, проводимость РНВI составила  $3.59 \cdot 10^{-7}$  S, а проводимость РНFI —  $6.35 \cdot 10^{-8}$  S.



**Рис. 8.** Проводимость ( $G$ ) исследуемых органических материалов: 1 —  $I\beta A$ , 2 — РНI, 3 — РНВI, 4 — РНFI при различных частотах.

Наличие максимума низкочастотной проводимости говорит о прыжковом механизме переноса заряда в органических пленках. Данный механизм наблюдается при воздействии поля с частотой до единиц мегагерц [20,21]. В свою очередь, при увеличении частоты на процесс поглощения материалом электромагнитной волны влияют дипольные структуры, образованные поляризацией как отдельных атомных цепочек, так и молекул в целом [22,23], которые практически не зависят от добавления атомов брома и фтора (рис. 8). Дополнительно, разветвленная геометрия поверхности (рис. 4), обусловленная атомарной структурой молекул и условиями нанесения органических материалов, также существенным образом влияет на поглощение электромагнитного излучения.

## Заключение

В работе рассмотрены электродинамические характеристики взаимодействия электромагнитного излучения с органическими пленками, полученными методом полива из раствора на базе изатин- $\beta$ -анила. Исследование серии производных изатина, допированных атомами азота, брома и фтора, показало, что варьирование заместителей в ароматическом кольце позволяет обеспечить простоту перестройки молекулярного состава и управлять его физическими свойствами.

Рентгенофазовый анализ показал, что первичное добавление группы NH не меняет начальной моноклинной сингонии, тогда как допирование Br и F может приводить к изменению на орторомбическую сингонию.

Частотное смещение и изменение амплитуд двух характерных пиков люминесценции на 450–480 и 520–600 nm при правке химической структуры показали возможность управления спектром переизлучения исходного изатин- $\beta$ -анила. Кривые поглощения в этом диапазоне характеризуются также двумя максимумами на отрезке длин волн 250–350 и 350–450 nm при общем монотонном падении. При этом оптические запрещенные зоны составили: 2.42 eV для IBA; 2.51 eV для PNI; 2.32 eV для PNB; 2.43 eV для PNF. Из сложных зависимостей средневолновых ИК спектров стоит отметить обилие резонансных пиков в диапазоне 650–1850  $\text{cm}^{-1}$ , особенностью которых было увеличение вершин с одновременным сужением полос поглощения для всех модификаций исходного изатина.

В подтверждение ошутимого влияния внесенных атомов на свойства пленок, микроскопия морфологии поверхности показала прямую зависимость формирования структуры пленок, в которой наблюдались как явно выраженные 3D-объекты, так и практически анизотропная, аморфная поверхность.

Относительно тонкие рабочие слои и специфика молекулярного строения изатинов приводит к слабой микроволновой частотной зависимости в диапазоне

17.5–26 GHz, из которой все же стоит выделить больший коэффициент отражения у органических пленок, чем у чистой диэлектрической подложки. Резистивные свойства на низких частотах подтверждают сложный механизм проводимости как в изатине, так и в его модификациях.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией рентгеноструктурного анализа Крымского федерального университета И.А. Наухацкому за проведение рентгеновских измерений.

## Финансирование работы

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

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Chen, P. Rajamalli, F. Tenopala-Carmona, C.L. Carpenter-Warren, D.B. Cordes, C.-M. Keum, A.M.Z. Slawin, M.C. Gather, E. Zysman-Colman. *Adv. Opt. Mater.*, **8**, 1901283 (2020). DOI: 10.1002/adom.201901283
- [2] H.-M. Guan, Y.-Xu Hu, G.-Y. Xiao, W.-Z. He, H.-J. Chi, Y.-L. Lv, X. Li, D.-Yu Zhang, Z.Z. Hu. *Dyes and Pigments*, **177**, 108273 (2020). DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108273
- [3] C. Poriel, J. Rault-Berthelot. *Adv. Functional Mater.*, **30** (17), 1910040 (2020). DOI: 10.1002/adfm.201910040
- [4] L. Qian, E.B. Steven, S. Prashant. *Adv. Mater.*, **32** (4), 1903882 (2020). DOI: 10.1002/adma.201903882
- [5] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага. Письма в ЖТФ, **45** (19), 40 (2019). [A.N. Gusev, A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko, E.V. Braga. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (10), 997 (2019).] DOI: 10.1134/s1063785019100080
- [6] M. Shaker, B. Park, S. Lee, K. Lee. *Dyes and Pigments*, **172**, 107784 (2019). DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107784
- [7] L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, Y. Chen. *Science*, **361** (6407), 1094 (2018). DOI: 10.1126/science.aat2612
- [8] G. Varshney, D.S. Chauhan, M.P. Dave. *Materials Today: Proceedings*. 2020 (In press), DOI: 10.1016/j.matpr.2020.01.265
- [9] R. Milan, G. Singh Selopal, M. Cavazzini, S. Orlandi, R. Boaretto, S. Caramori, I. Concina, G. Pozzi. *Scientific Reports*, **10**, 1176 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-58310-1
- [10] S. Urnikaite, M. Daskeviciene, R. Send, H. Wonneberger, A. Sackus, I. Bruder, V. Getautis. *Dyes and Pigments*, **114**, 175 (2015). DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.11.012
- [11] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко, Е.В. Брага. *Прикладная физика*, **6**, 48 (2019). [A.N. Gusev, A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko, E.V. Braga. *Appl. Phys.*, **6**, 48 (2019).]

- [12] W. Hu, H. Jiang. *Angewandte Chemie International Edition*, **59** (4), 1408 (2019). DOI.org/10.1002/anie.201814439
- [13] R. Dobužinskas, A. Poškus, M. Viliūnas, V. Jankauskas, M. Daškevičienė, V. Getautis, K. Arlauskas. *Phys. Status Solidi (A)*, **216** (23), (2019). DOI: 10.1002/pssa.201900635
- [14] J. Zheng, F. Huang, Y. Lia, T. Xua, H. Xua, J. Jia, Q. Ye, J. Gao. *Dyes Pigments*, **113**, 502 (2015). DOI.org/10.1016/j.dyepig.2014.09.025
- [15] J. Zheng, Y. Li, Y. Cui, J. Jia, Q. Ye, L. Han, J. Gao. *Tetrahedron*, **71**, 3802 (2015). DOI.org/10.1016/j.tet.2015.03.115
- [16] C.L. Chochos, M. Spanos, A. Katsouras, E. Tatsi, S. Drakopoulou, V.G. Gregoriou, A. Avgeropoulos. *Progress in Polymer Science*, **91**, 51 (2019). DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2019.02.002
- [17] A.N. Gusev, V.F. Shul'gun, Z.M. Topilova, S.B. Meshkova. *Russ. Chem. Bull.*, **61** (1), 95 (2012). DOI: 10.1007/s11172-012-0014-9
- [18] S. Saravanan, M.R. Anantharaman, S. Venkatachalam, D.K. Avasthi. *Vacuum*, **82** (1), 56 (2007). DOI: 10.1016/j.vacuum.2007.03.008
- [19] А.Н. Гусев, А.С. Мазинов, А.С. Тютюник, В.С. Гурченко. *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, **11** (3), 331 (2019). [A.N. Gusev, A.S. Mazinov, A.S. Tyutyunik, V.S. Gurchenko. *Radio Electron., Nanophys. Inform. Technol.*, **11** (3), 331 (2019).] DOI: 10.17725/rensit.2019.11.331
- [20] W. Xie, S.M. Menke, C.D. Frisbie, R.J. Holmes. *Mater. Energy*, **1**, 231 (2016). DOI: 10.1142/9789813148598\_0008
- [21] Н.Н. Комова. *Тонкие химические технологии*, **13** (1), 75 (2018). [N.N. Komova. *Fine Chem. Technol.*, **13** (1), 75 (2018).] DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-1-75-92
- [22] P. Saini, M. Aror. *Microwave Absorption and EMI Shielding Behavior of Nanocomposites Based on Intrinsically Conducting Polymers, Graphene and Carbon Nanotubes*. 2012, P. 71. DOI: 10.5772/48779. A. de S. Gomes (editor). *New Polymers for Special Applications*. (Brazil, 2012). DOI: 10.5772/3345
- [23] F. Qin, C. Brosseau. *J. Appl. Phys.*, **111** (6), 061301 (2012). DOI: 10.1063/1.3688435