

DOI: 10.18721/JPM.13109

УДК 537.531, 621.371, 539.234

## **СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВЧ- И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК**

**В.В. Старостенко, А.С. Мазинов, А.С. Тютюник,  
И.Ш. Фитаев, В.С. Гурченко**

Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского,  
г. Симферополь, Республика Крым, Российская Федерация

Представлены спектры пропускания и отражения электромагнитного излучения для тонких пленок, полученных методом полива из растворов фуллеренов в воде и дихлорметане, а также из растворов 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина в хлороформе, в СВЧ- (2,5 – 4,0 и 8,2 – 12,0 ГГц) и оптических (19 – 110 и 330 – 740 ТГц) диапазонах. Показано, что наиболее чувствительны к СВЧ-волнам углеродные образцы, осажденные из дихлорметана, на спектре которых отмечены пики поглощения 3,4 и 9,1 ГГц. В инфракрасном диапазоне были выделены частотные интервалы 20 – 50 и 78 – 108 ТГц, где наиболее ярко проявилось взаимодействие электромагнитных волн с образцами. В оптическом спектре пленки, полученные из двух видов фуллереносодержащих суспензий, имея линейный спектр, обладали максимальным коэффициентом поглощения, а органические образцы с резким увеличением поглощения в высокочастотной области 599,6 – 713,8 ТГц имели край полосы поглощения 3,05 эВ. При этом микрофотографии поверхностей показали достаточно разветвленный рельеф (в особенности для поверхностей фуллерена) с нетривиальными 3D-образованиями, на форму которых влиял тип растворителя.

**Ключевые слова:** СВЧ электромагнитные волны, фуллерен, органическая пленка, оптический диапазон, микрофотография

**Ссылка при цитировании:** Старостенко В.В., Мазинов А.С., Тютюник А.С., Фитаев И.Ш., Гурченко В.С. Спектральные СВЧ- и оптические характеристики наноструктурированных углеродных и органических пленок // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2020. Т. 13. № 1. С. 106–117. DOI: 10.18721/JPM.13109

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии 0CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

## **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**

V.I. Vernadsky Crimean Federal University,  
Simferopol, Republic of Crimea, Russian Federation

Microwave and optical transmission and reflection spectra of thin films prepared by casting the aqueous and dichloromethane solutions of fullerene, as well as casting the chloroform solution of 4-methylphenylhydrazon N-isoamylisatin have been recorded in the 2.5 – 4.0, 8.2 – 12.0 GHz and 19 – 110, 330 – 740 THz ranges. The carbon samples precipitated from dichloromethane were established to be the most sensitive to the microwaves. There were 3.4 and 9.1 GHz absorption peaks in their spectrum. The 20 – 50 and 78 – 108 THz IR intervals were chosen for investigation as the most pronounced. The fullerene-containing films, having a linear optical spectrum, exhibited the maximal absorption factor. The organic samples, having a sharp increase of optical absorption in the 599.6 – 713.8 THz high-frequency region, exhibited



an absorption edge of 3.05 eV. In this case the surface photomicrographs demonstrated a rather ramified relief with nontrivial 3D forms dependent on the solution nature, notably prominent for fullerene surfaces.

**Keywords:** electromagnetic microwaves, fullerene, organic film, optical range, photomicrograph

**Citation:** Starostenko V.V., Mazinov A.S., Tyutyunik A.S., Fitaev I.Sh., Gurchenko V.S., Nanostructured carbon and organic films: spectral microwave and optical characteristics, St. Petersburg Polytechnical State University Journal. Physics and Mathematics. 13 (1) (2020) 106–117. DOI: 10.18721/JPM.13109

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

## Введение

Освоение и внедрение новых частотных диапазонов с одновременным уменьшением массогабаритных свойств приемопередающей радиоаппаратуры, при неуклонном снижении ее стоимости, побуждает исследователей и конструкторов искать новые материалы, которые эффективно взаимодействуют с электромагнитным излучением в различных частотных диапазонах. В настоящий момент в системе связи основными остаются оптические (оптоволоконные) каналы, отвечающие за наземное перемещение информации и обеспечивающие передачу основного потока трафика [1], а также сверхвысокочастотные (СВЧ) сотовые станции, предоставляющие непосредственную связь с клиентами [2,3].

В конце 1990-х и начале 2000-х годов значительно возрос интерес к наноструктурированным углеродным производным (углеродные нанотрубки, графены, фуллерены), которые обладают не только уникальными физическими свойствами [4 – 6], но и в комбинации с другими материалами проявляют широкополосное поглощение [7, 8]. Создание на такой основе элементарных активных приборов [9] позволит достаточно легко интегрировать органоуглеродные элементы в существующие электронные схемы современной приемопередающей аппаратуры.

Эти же элементы, в комбинации с органическими материалами, составляют основу перспективных излучающих [10] и диодных структур [11, 12], значительно расширяя их рабочие диапазоны.

Однако стоит отметить, что подобные приборы не лишены недостатков, к которым (в первую очередь) можно отнести их фотополимеризацию (нежелательное изменение свойств под действием света), фотостимулированное и обычное окисление

[13,14], приводящие к быстрой деградации используемых органических слоев.

Несмотря на столь широкий интерес к органоуглеродным материалам, их частотные свойства в основном применяются в видимом диапазоне, тогда как их характеристики в средневолновом инфракрасном (ИК) и СВЧ-диапазонах изучены слабо.

Целью данной работы было исследование эффектов воздействия электромагнитных волн сверхвысокочастотного и оптического диапазонов на наноструктурированные пленки фуллерена  $C_{60}$  и органического прекурсора 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина (ИМРН), которые служат основными рабочими слоями соответствующего гетероперехода [15].

## Специфика измерения и объекты воздействия

Поскольку первоначальные исследования были ориентированы на создание барьерных структур [15], в данной серии экспериментов изучалось действие электромагнитного излучения на тонкие пленки, т. е. на такую форму вещества, из которой создавались эти гетеропереходы [12]. Изучение образцов  $C_{60}$  и ИМРН было сосредоточено на измерениях и анализе спектров отражения и пропускания электромагнитного излучения сверхвысокочастотного и оптического диапазонов.

СВЧ-диапазон был представлен двумя интервалами: 2,5 – 4,0 и 8,2 – 12,0 ГГц. Для указанных случаев из исследуемых материалов были приготовлены тонкие квадратные подложки двух размеров: 18 × 18 и 6 × 6 мм, чтобы проводить измерения на волноводах сечением 72 × 34 и 23 × 10 мм соответственно.

Оптические измерения проводились в двух частотных интервалах: средневолновом инфракрасном 19 – 110 ТГц

(650 – 3650 см<sup>-1</sup>) и видимом 330 – 740 ТГц (405 – 909 нм). Для этого были изготовлены образцы одного размера – 18 × 18 мм.

Исследуемые образцы фуллерена C<sub>60</sub> были представлены двумя фазовыми состояниями. Одно из них – фуллеренсодержащий водный раствор (молекулярно-коллоидный фуллерен, *англ.* Fullerene water system (FWS)), который имел чистоту 99,9 % [16]. Другой образец C<sub>60</sub> – твердофазный порошок, полученный методом распыления графита [17, 18], с чистотой 99,5 %.

Первичную суспензию FWS синтезировали из кристаллического фуллерена C<sub>60</sub> (навеска 20 мг) который растворяли в N-метилпирролидоне (объем 25 мл) с помощью магнитной мешалки. Полученный коричнево-фиолетовый раствор смешивали с дистиллированной водой (от 12,5 до 100 мл). Затем полученный темно-красный прозрачный раствор перемешивали в течение 1 часа и подвергали исчерпывающему диализу против деионизованной воды. Диализат пропускали через фильтр (размер пор – 0,45 мкм), и в результате получали прозрачный коричневато-желтый раствор. Его хранили при температуре 10 °С, защищенным от света [16].

Органический прекурсор был приготовлен по методике, аналогичной описанной в работе [19]. 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он (количество – 2 ммол) растворяли в 96%-м этаноле (25 мл) путем перемешивания и подогрева. К полученному раствору добавляли соответствующий гидразид 4-хлорбензойной кислоты (2 ммол) при дальнейшем перемешивании и нагревании в течение 1 – 2 ч до образования осадка. Образовавшийся осадок оставляли на долгий срок (на ночь) под маточным раствором, затем осадок отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали на воздухе. В результате описанной процедуры был получен целевой продукт (вес – 680 мг) с выходом 96 %.

При формировании активных слоев, для каждого из исходных материалов (IMPH и C<sub>60</sub>) были подготовлены растворы. В качестве растворителей для соединения IMPH использовался хлороформ, а в случае порошкового фуллерена C<sub>60</sub> – дихлорметан (в концентрациях 0,5 мг/мл). Для приготовления образцов FWS не было необходимости в применении дополнительного растворителя. К завершающей стадии изготовления образцов приступали после выдержки полу-

ченных суспензий при комнатной температуре не менее 48 ч. Эта стадия заключалась в одновременном нанесении выдержанных суспензий (по 1 мл) на подложки, предназначенные для измерений в заданных частотных диапазонах.

Для пленочных образцов были введены следующие обозначения:

IMPH (N-isoamylisatin 4-methylphenylhydrazone) – осажденные на стекло из растворов 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина в хлороформе;

FFWS (fullerene from the fullerene water system) – осажденные из водных растворов C<sub>60</sub>;

FDCM (fullerene from dichloromethane) – осажденные из суспензий дихлорметана.

### Взаимодействие СВЧ-излучения с пленками фуллерена и IMPH

Измерительный комплекс на базе векторного анализатора P4226 (рис. 1) использовался нами ранее для исследования взаимодействия электромагнитного излучения с тонкими проводящими и полупроводящими пленками [20]. Основная сложность при измерениях характеристик полупроводниковых фуллереновых (C<sub>60</sub>) и органических (IMPH) пленок заключалась в их высоком омическом сопротивлении, которое было обусловлено их малой толщиной, а это требовало высокой чувствительности и точной настройки измерительного тракта. Для минимизации уровня внешних помех, измерения проводились в закрытом волноводе в диапазонах 2,5 – 4,0 и 8,2 – 12,0 ГГц. Для компенсации влияния коаксиально-волноводных переходов, а также других мешающих факторов, производилась калибровка методом TRL (Through-Reflect-Line), с использованием меры отражения и четвертьволновой линии, что позволило получить достаточно точные результаты. Во избежание емкостного и индуктивного влияния исследуемого образца на измерительную систему, эффективная площадь взаимодействия излучения с образцами составляла 10 % от площади поперечного сечения волновода. Образцы располагались в геометрическом центре сечения волновода (см. рис. 1) и фиксировались с помощью диэлектрической подложки из материала, «прозрачного» для СВЧ-излучения. Таким образом, образец при измерениях находился в максимуме электрической компоненты электромагнитного поля и, если принимать

во внимание, что использовалась основная мода  $H_{10}$ , то можно утверждать, что на площадь образца приходилась наибольшая часть энергии.

Непосредственное взаимодействие СВЧ-излучения с образцами определялось матрицей  $S$ -параметров, при этом учитывались основные компоненты  $S_{21}$  и  $S_{11}$ , отвечающие прямому падению с первого порта P1. Как показали первичные замеры, свойства измерительного волноводного тракта с исследуемой структурой близки к свойствам обратимого четырехполюсника, т.е. коэффициент передачи одинаков в обоих направлениях. Исходя из этого, использовались основные компоненты  $S_{21}$  и  $S_{11}$ , отвечающие прямому падению с первого порта векторного анализатора VNA.

Напомним, что компоненты  $S$ -параметров есть отношения напряжений отраженного ( $V_{ref}$ ), падающего ( $V_{inc}$ ) и прошедшего ( $V_{trans}$ ) излучений, т.е.

$$S_{11} = \frac{V_{ref}}{V_{inc}} \quad \text{и} \quad S_{21} = \frac{V_{trans}}{V_{inc}};$$

при этом мощности прошедшей ( $P_{trans}$ ) и

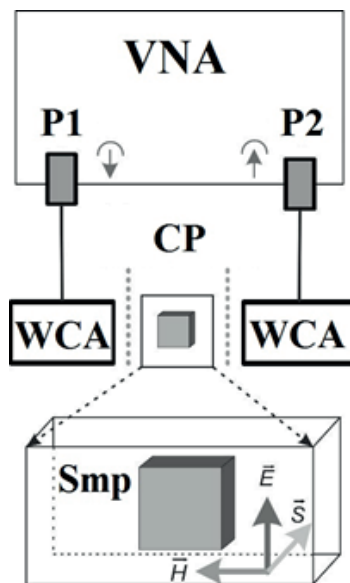


Рис. 1. Блок-схема измерений в волноводном тракте:

VNA – векторный анализатор цепей P4226; P1, P2 – входной и выходной контакты (порты); WCA – коаксиально-волноводные переходы; CP – плоскость калибровки; Smp – образец в волноводе (показаны векторы СВЧ-излучения)

отраженной ( $P_{ref}$ ) волн выражаются как

$$P_{trans} = \frac{|V_{trans}|^2}{Z_v};$$

$$P_{ref} = \frac{|V_{ref}|^2}{Z_v},$$

где  $Z_v$  – волновое сопротивление.

В настоящей статье определялись коэффициенты прошедшей ( $T$ ) и отраженной ( $R$ ) мощности, а затем вычислялся коэффициент поглощения  $A$  (рис. 2):

$$T = \frac{P_{trans}}{P_{inc}} = \frac{|V_{trans}|^2}{|V_{inc}|^2} = |S_{21}|^2;$$

$$R = \frac{P_{ref}}{P_{inc}} = \frac{|V_{ref}|^2}{|V_{inc}|^2} = |S_{11}|^2;$$

$$A = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2.$$

Неоднозначность частотных характеристик коэффициентов пропускания и отражения подтверждает вышеупомянутое утверждение о сложности природы взаимодействия излучения с тонкими углеродными и органическими пленками. Однако полученные зависимости позволяют в первом приближении определить специфику влияния внутренней структуры пленок на электромагнитную волну. В связи с этим для детального описания каждого из выбранных спектральных диапазонов были выбраны характерные частоты  $\nu_1 = 3,4$  ГГц и  $\nu_2 = 9,1$  ГГц, на которых наблюдаются «провалы» на частотных графиках коэффициента пропускания (см. рис. 2). Другими словами, два материала (IMPH и FDCM) проявили ослабление электромагнитной волны на данных частотах. При этом на частотах  $\nu_1$  и  $\nu_2$  соответствующие кривые имеют сходный характер как в случае с коэффициентом отраженной мощности, так и в случае с коэффициентом пропускания. Однако на частотах примерно 3,6 ГГц для этих структур наблюдается максимум коэффициента пропускания. Стоит также отметить, что спектр достаточно равномерен и только на данных частотах наблюдаются аномалии, что, очевидно, связано со спецификой структуры изучаемого материала. К тому же отсутствие ан-



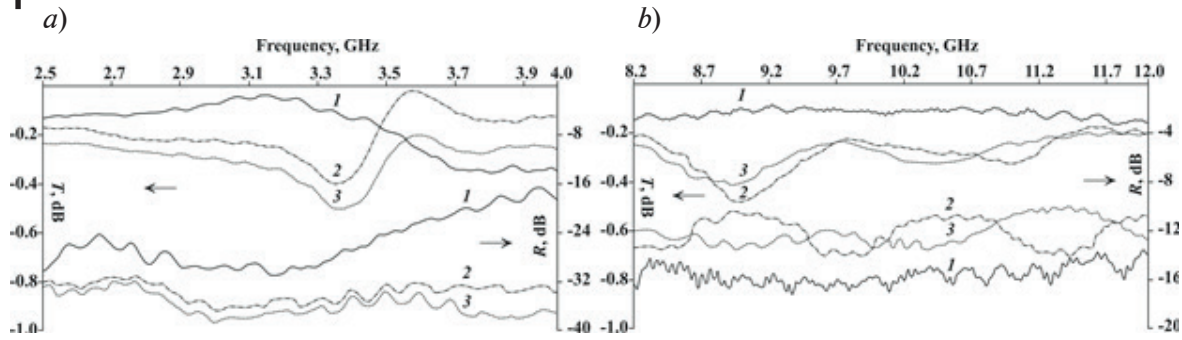


Рис. 2. Частотные спектры образцов FFWS (1), IMPH (2) и FDCM (3), подвергнутых СВЧ-излучению в диапазонах 2,5 – 4,0 (а) и 8,2 – 12,0 ГГц (б);  
 T, R – коэффициенты прошедшей и отраженной мощности соответственно

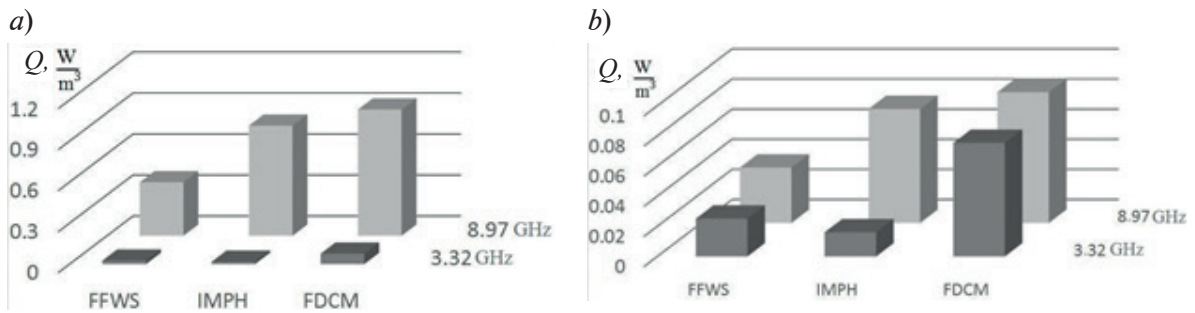


Рис. 3. Графическое представление удельной поглощенной мощности СВЧ-излучения для образцов пленок FFWS, IMPH и FDCM, рассчитанной по формулам (1) (а) и (2) (б)

тисимметрии в поведении коэффициентов отражения и пропускания (кривые 2 и 3 на рис. 2, а) говорит о том, что происходит поглощение СВЧ-излучения.

В отличие от поведения образцов IMPH и FDCM под воздействием СВЧ-излучения, образцы FFWS не обладали какими-либо выраженными особенностями, однако на частотах 2,5 – 4,0 ГГц имели тенденцию в поведении, обратную к поведению других материалов, а именно – при повышении частоты падающей волны коэффициент пропускания снижался, а с уменьшением коэффициента пропускания коэффициент отражения возрастал. Это явление говорит о том, что поглощение электромагнитной СВЧ-волны будет минимальным, а сам материал FFWS обладает небольшой электрической проводимостью, причем большей, чем у двух других материалов.

Анализ общих частотных характеристик изучаемых пленок привел к необходимости учитывать связь поглощенной части волновой энергии с их объемом. Более тщательно были рассмотрены минимумы коэффициента пропускания на частотах 3,32 и 8,97 ГГц. При этом удельная поглощенная мощность  $Q$  рассчитывалась как

отношение поглощенной образцом мощности  $P_{abs}$  к его объему  $V$ , т.е.

$$Q = P_{abs}/V, \quad (1)$$

а величина  $P_{abs}$  определялась в виде произведения выходной мощности генератора векторного анализатора  $P_{inc}$ , равной –10,00 дБм, на коэффициент поглощения  $A$ :

$$P_{abs} = P_{inc} \left( 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 \right).$$

Определение объема  $V$  потребовало усреднения значений толщины пленок, которые мы измеряли с помощью интерференционного микроскопа ЛОМО МИИ-4М на наиболее характерных участках образцов.

Сравнение удельной поглощенной мощности для трех образцов (рис. 3,а) показало, что максимальной поглощающей способностью обладают пленки FDCM. Минимальное значение указанной характеристики на частоте 3,32 ГГц наблюдалось у образцов IMPH, тогда как на частоте 8,97 ГГц минимальной поглощающей способностью обладали пленки FFWS.

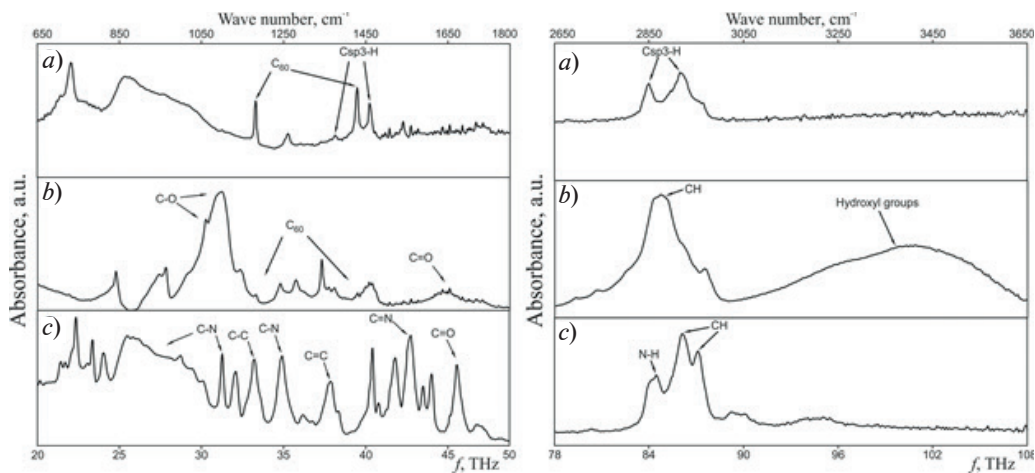


Рис. 4. ИК-спектры оптического поглощения образцов пленок FDCM (a), FFWS (b) и IMPH (c) в частотных диапазонах  $667 - 1667 \text{ см}^{-1}$  и  $2601 - 3602 \text{ см}^{-1}$

Стоит заметить, что постоянство мощности СВЧ-излучения на выходе генератора P4226 не позволило адекватно сравнить поглощающую способность пленок на разных частотах. Так, например, удельная поглощенная мощность на частоте 8,97 ГГц оказалась выше, чем на частоте 3,32 ГГц. Данный эффект не связан со свойствами исследуемых материалов, а объясняется более высокой плотностью излучения, создаваемой в волноводе меньшего сечения. Для сопоставления результатов с разной плотностью излучения, была проведена нормировка результатов с учетом линейности вычислений. Полученная нормированная удельная мощность (рис. 3, b) следует выражению

$$Q' = Q \cdot \frac{S_{23 \times 10}}{S_{72 \times 34}}, \quad (2)$$

где  $S_{23 \times 10}$ ,  $S_{72 \times 34}$  – площади сечения соответствующих волноводных линий.

Таким образом здесь учитываются размеры волноводов.

#### Средневолновые ИК-спектры оптического поглощения

Исследование взаимодействия средневолнового оптического излучения с элементами гетероструктуры проводилось на ИК-Фурье-спектрометре Agilent Cary 630 в диапазоне пространственных частот  $650 - 4000 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих прямому спектру  $19,48 - 119,92 \text{ ТГц}$ , с разрешением  $110 \text{ ГГц}$  ( $4 \text{ см}^{-1}$ ). При этом отдельно были выделены частотные интервалы

$20 - 50$  и  $78 - 108 \text{ ТГц}$  ( $667 - 1667 \text{ см}^{-1}$  и  $2601 - 3602 \text{ см}^{-1}$ ), на которых ярко проявилось взаимодействие инфракрасных электромагнитных волн с пленками IMPH, FDCM и FFWS.

Если в случае взаимодействия СВЧ-электромагнитного излучения с пленочными структурами наиболее гладкий спектр наблюдался для образцов FFWS, то в ИК-диапазоне наименьшим количеством пиков обладали спектры структуры FDCM. Особо стоит отметить более низкочастотный интервал  $20 - 50 \text{ ТГц}$  ( $667 - 1667 \text{ см}^{-1}$ ), для которого наблюдалась гамма относительно узких полос поглощения. Так, для образцов FDCM пики на частотах  $41,07$  и  $43,68 \text{ ТГц}$  ( $1369$  и  $1457 \text{ см}^{-1}$ ) соответствовали связи  $\text{C}_{\text{sp}^3} - \text{H}$ , а пики  $35,46$  и  $42,81 \text{ ТГц}$  ( $1182$  и  $1427 \text{ см}^{-1}$ ) – фуллерену  $\text{C}_{60}$ , причем последняя полоса сдвигается с полосой от алкильной группы на  $43,68 \text{ ТГц}$  ( $1456 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 4, a). Для пленки FFWS на спектрах хорошо видны две характерные узкие полосы ИК-поглощения на частотах  $35,43$  и  $42,81 \text{ ТГц}$  ( $1181$  и  $1427 \text{ см}^{-1}$ ) (обусловлены связями  $\text{C} - \text{C}$ ) молекул  $\text{C}_{60}$ , хотя они частично перекрываются с другими полосами. Полосы поглощения в области  $49,46 - 49,76 \text{ ТГц}$  ( $1649 - 1659 \text{ см}^{-1}$ ) (обусловлена связью  $\text{C} = \text{O}$ ) – для карбонильной группы амида и  $29,98 - 32,97 \text{ ТГц}$  ( $1000 - 1099 \text{ см}^{-1}$ ) характерны для колебаний группы  $\text{C} - \text{O}$ . В данном случае следует отметить отсутствие полос, характерных для аминокислот (см. рис. 4, a). Частотный спектр ИК-поглощения плен-

ками IMPH характеризуется значительным количеством пиков, что обусловлено наличием многочисленных химических связей в молекуле 4-метилфенилгидразона N-изоамилзатина (см. рис. 4, *a*). На частотах 46,7 и 50,12 ТГц ( $1557$  и  $1671$   $\text{см}^{-1}$ ) обнаруживаются пики, характерные для колебаний групп атомов  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{N}$ . В области частот 40,89 – 48,26 ТГц ( $1363$  –  $1609$   $\text{см}^{-1}$ ) основная роль принадлежит валентным колебаниям бензольных колец. Вследствие деформационных и валентных колебаний групп  $\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{C}-\text{C}$  и  $\text{C}-\text{H}$ , обнаруживается последовательность максимумов поглощения в диапазоне частот 31,59 – 38,82 ТГц ( $1053$  –  $1294$   $\text{см}^{-1}$ ). В частотной области 22,30 – 33,81 ТГц ( $743$  –  $1127$   $\text{см}^{-1}$ ) определяющую роль играют деформационные колебания групп  $\text{C}-\text{H}$  в бензольных кольцах и алкильном заместителе.

На более высоких частотах (рис. 4, *b*) спектр не столь разнообразен и характеризуется в основном пиками поглощения на частотах 75 – 90 ТГц ( $2501$  –  $3002$   $\text{см}^{-1}$ ). Так, двойной пик в диапазоне 83 – 89 ТГц ( $2768$  –  $2968$   $\text{см}^{-1}$ ) для пленок, осажденных из раствора дихлорметана, который можно отнести к колебательным модам  $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ , для пленок FFWS проявляется в виде одиночного и более широкого максимума (рис. 4, *b*). Однако для последнего можно также отметить относительно протяженную полосу поглощения на частотах 90 – 108 ТГц ( $3002$  –  $3602$   $\text{см}^{-1}$ ) с максимумом на 100 ТГц ( $3335$   $\text{см}^{-1}$ ). Для образца IMPH в области частот 85,7 – 101,9 ТГц ( $2858$  –  $3398$   $\text{см}^{-1}$ ) наблюдается серия полос поглощения, связанных с колебаниями групп  $\text{N}-\text{H}$  и  $\text{C}-\text{H}$  (см. рис. 4, *b*).

### Микроскопия поверхности пленок

Геометрия поверхности при воздействии столь высоких частот электромагнитного излучения играет важную роль, поэтому в процессе формирования исследуемых слоев каждый из отдельных элементов, как и в целом пленка (в данном случае это соединения IMPH, FDCM, FFWS), контролировались посредством отражающей и просвечивающей микроскопии на микроинтерферометре ЛОМО МИИ-4М, с усиленным освещением полупроводниковым лазером и с удлиненным оптическим путем на фотокамеру с фотоматрицей 1/2 FF 10 MP.

Следует отметить, что поверхности наноструктурированных пленок неравномерны и для них характерно наличие отдельно выраженных образований или даже областей (рис. 5). Здесь показаны наиболее характерные фрагменты поверхностей пленок FDCM, FFWS и IMPH.

Так для пленок, осажденных из раствора фуллерена в дихлорметане (FDCM), наблюдались отдельные микрообъекты, которые имели достаточно четкие геометрические формы в виде трехмерных «лучеобразных звезд». Размеры отдельных образований достигали 16 – 20 мкм, при этом толщина пленки в среднем составляла 400 – 500 нм (см. рис. 5, *a*). Образцы пленок FFWS продемонстрировали относительно однородную поверхность с наличием локализованных образований в форме «пчелиных ульев». Размеры отдельных формирований достигали 50 – 80 мкм, при этом толщина пленки составляла 1,8 мкм (см. рис. 5, *b*). Для поверхности пленок гидразона (IMPH) также характерна относительная

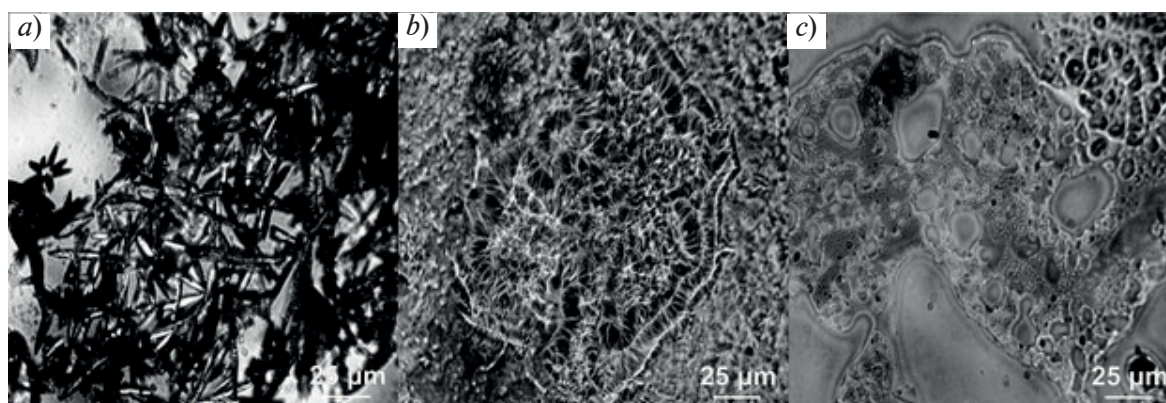


Рис. 5. Микрофотографии наноструктурированных пленок FDCM (*a*), FFWS (*b*) и IMPH (*c*)



однородность, что объясняется значительной длиной молекулы 4-метилфенилгидразона N-изоамилизатина и, в частности, амил-радикала. Толщина пленок составляла 1,8 – 2,0 мкм (см. рис. 5, с).

**Спектры оптического пропускания и отражения в видимом диапазоне**

Для регистрации спектров пропускания и отражения исследуемых пленок был использован призмный монохроматор с ИК-фильтром и галогенной лампой. Перед проведением каждой серии экспериментов выполнялась калибровка спектрометра на излучение водорода. В качестве нормирующего базиса была использована чистая подложка.

Наибольшим поглощением обладали пленки FDCM, у которых линейный спектр пропускания лежал на уровне шумов фотоумножителя и был практически нулевым, при этом отраженная составляющая у этих пленок отсутствовала. Образцы FFWS, обладая аналогичными спектральными характеристиками, все же имели незначительный провал в коротковолновой части спектра.

Для оптических спектров пропускания света через пленки IMPH было характерно наличие резких минимумов в ближней ИК-области на частотах 336,85 и 340,68 ТГц (890 и 880 нм). Соответственно наблюдались резкие максимумы в спектрах отражения, а также общий спад в высоко-частотной области 599,6 – 713,8 ТГц (500 – 420 нм), который обусловлен поглощением в пленке (рис. 6).

При этом мы рассчитывали логарифм

отношения коэффициентов пропускания  $T$  и отражения  $R$ , при заданной толщине образца, с дальнейшей линеаризацией (рис. 7) с показателем для косвенных разрешенных переходов ( $m = 2$ ) [21]. Для расчетов была использована формула

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

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $A$  – константа,  $h\nu$  – энергия оптического кванта,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны материала пленки.

В результате расчета получено значение ширины запрещенной зоны для соединения IMPH:  $E_g = 3,05$  eV.

**Заключение**

Практически все пленочные образцы IMPH, FDCM и FFWS проявили заметную реакцию на воздействие электромагнитного излучения в широком частотном диапазоне, т. е. поглощение либо отражение падающей энергии. При этом наиболее неоднородным оказался инфракрасный диапазон на отрезке 20 – 50 ТГц (667 – 1667 см<sup>-1</sup>), где наблюдалась серия узкополосных пиков, минимальные полосы которых достигали несколько сотен гигагерц.

Исследуемые структуры оказались менее чувствительными к сверхвысокочастотному электромагнитному излучению. Однако следует отметить, что на частотах 3,4 и 9,1 ГГц имелся «провал» на частотной зависимости коэффициента пропускания при измерении характеристик образцов, осажденных из суспензий фуллерена в дихлорметане (FFWS) и 4-метилфенилгидразона

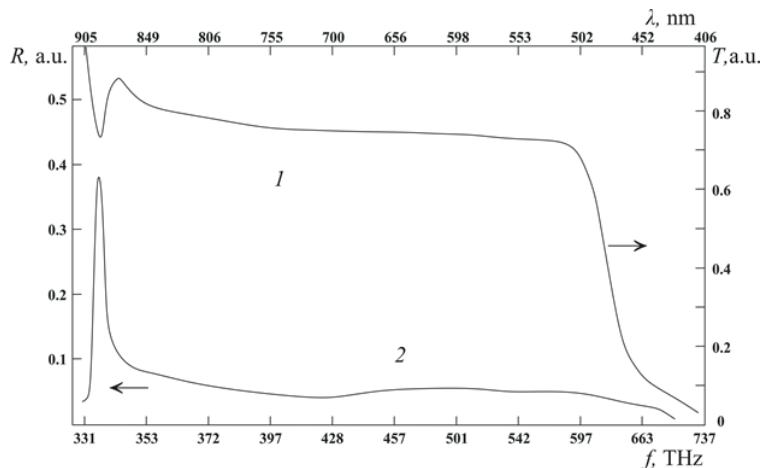


Рис. 6. Оптические спектры пропускания (1) и отражения (2) тонкой пленки IMPH в диапазоне 406 – 909 нм



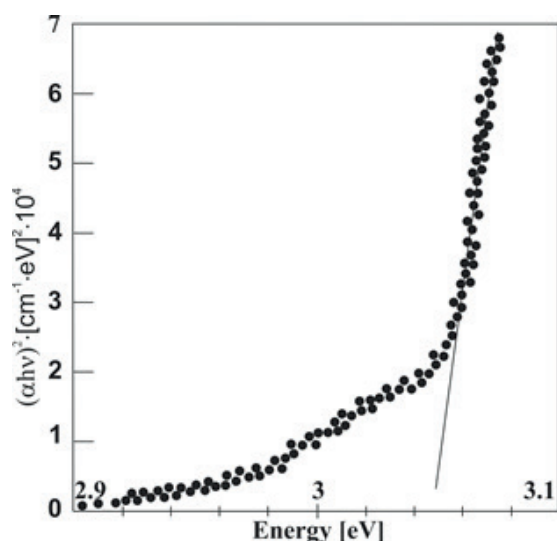


Рис. 7. Зависимость величины  $\alpha (h\nu)^2$  от энергии падающего фотона (представлен энергетический участок) для образца тонкой пленки ИМРН

N-изоамилизатина в хлороформе (ИМРН).

Исследование оптических спектров видимого диапазона показало наличие резких минимумов в спектрах поглощения на частотах 336,85 и 340,68 ТГц (890 и 880 нм), а также общего спада энергии в интервале 599,6 – 713,8 ТГц (500 – 420 нм) для пленок ИМРН. Анализ полученных экспери-

ментальных данных позволяет заключить, что пленки FDCM обладали наибольшим поглощением во всех трех исследуемых диапазонах электромагнитного излучения.

Таким образом, взаимодействие электромагнитного излучения с углеродными и органоуглеродными материалами весьма разнообразно и требует всесторонних экспериментальных и теоретических исследований. Однако уже на данном этапе исследования можно уверенно утверждать, что поведением спектров СВЧ-, оптического поглощения и отражения можно управлять посредством создания сложных молекулярных комплексов, выстраивая на их основе гетероструктурные переходы для работы в заданных частотных диапазонах.

### Благодарности

Авторы благодарят сотрудников Российской биотехнологической компании «С<sub>60</sub>Био» (г. Москва, «Сколково») за предоставленный образец водорастворимого фуллерена.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kemp S. Global digital statshot. Режим доступа: <https://wearesocial.com/global-digital-report-2019> (дата обращения: 10.01.2020).
2. Rout S.P. 5th generation mobile technology – a new milestone to future wireless communication networks // International Journal of Science and Research. 2016. Vol. 5. No. 5. Pp. 529–534.
3. Kumar A., Gupta M. A review on activities of fifth generation mobile communication system // Alexandria Engineering Journal. 2018. Vol. 57. No. 2. Pp. 1125–1135.
4. Baimova J.A., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., Liu B., Zhou K. Review on crumpled graphene: unique mechanical properties // Reviews on Advanced Materials Science. 2014. Vol. 39. No. 1. Pp. 69–83.
5. Лебедева О.С., Лебедев Н.Г. Влияние деформаций растяжения и сжатия на пьезорезистивность углеродных нанотрубок и графеновых нанолент // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2014. № 1 (189). С. 26–34.
6. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.
7. Li Y., Liu S., Sun J., Li S., Chen J., Zhao Y. Effects of the oxygen content of reduced graphene oxide on the mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber/reduced graphene oxide-epoxy composites // New Carbon Materials. 2019. Vol. 34. No. 5. Pp. 489 – 498.
8. Wang X., Jiang H.T., Yang K.Y., Ju A.X., Ma C.Q., Yu X.L. Carbon fiber enhanced mechanical and electromagnetic absorption properties of magnetic graphene-based film // Thin Solid Films. 2019. Vol. 674. No. 31. Pp. 97–102.
9. Chen F.C., Chu C.W., He J., Yang Y., Lin J.L. Organic thin-film transistors with nanocomposite dielectric gate insulator // Applied Physics Letters. 2004. Vol. 85. No. 15. Pp. 3295–3297.
10. Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V., et al. Novel zinc complex with an ethylenediamine schiff base for high-luminance blue fluorescent OLED applications // The Journal of Physical



Chemistry. 2019. Vol. 123. No. 18. Pp. 11850–11859.

11. **Зиминов 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.

12. **Gusev A.N., Mazinov A.S., Tyutyunik A.S., Gurchenko V.S.** Spectral and conductive properties of film heterostructures based on fullerene-containing material and 4-methylphenylhydrazine N-isoamilisatine // Radio Electronics, Nanophysics and Information Technologies. 2019. Vol. 11. No. 3. Pp. 331–336.

13. **Konenkamp R., Priebe G., Pietzak B.** Carrier mobilities and influence of oxygen in  $C_{60}$  films // Physical Review B. 1999. Vol. 60. No. 16. Pp. 11804–11808.

14. **Taponnier A., Biaggio I., Gunter P.** Ultrapure  $C_{60}$  field-effect transistors and the effects of oxygen exposure // Applied Physics Letters. 2005. Vol. 86. No. 11. P. 112114.

15. **Гусев А.Н., Мазинов А.С., Шевченко А.И., Тютюник А.С., Гурченко В.С., Брага Е.В.** Вольтамперные характеристики и фотоэлектрический эффект гетероструктур фуллерен  $C_{60}$  – 4-метилфенилгидразон N-изоамилизатина // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 19. С. 40–43.

16. **Андреев С.М., Пургина Д.Д., Башкатова Е.Н., Гаршев А.В., Маерле А.В., Хайтов М.Р.**

Эффективный способ получения водных нанодисперсий фуллерена  $C_{60}$  // Российские нанотехнологии. 2014. № 7–8 (9). С. 24–30.

17. **Мазинов А.С., Работягов К.В., Гурченко В.С., Тютюник А.С.** Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2018. Т. 15. № 2. С. 86–93.

18. **Мазинов А.С., Гурченко В.С., Тютюник А.С., Шевченко А.И.** Влияние структурных особенностей фуллеренсодержащего материала на его резистивные свойства при осаждении из раствора // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2018. Т. 15. № 4. С. 85–92.

19. **Cigan M., Jakusova K., M. Gaplovsky M., Filo J., Donovalova J., Gaplovsky A.** Isatin phenylhydrazones: anion enhanced photochromic behavior // Photochemical and Photobiological Sciences. 2015. Vol. 14. No. 11. Pp. 2064–2073.

20. **Старостенко В.В., Мазинов А.С., Фитаев И.Ш., Таран Е.П., Орленсон В.Б.** Динамика формирования поверхности проводящих пленок алюминия на аморфных подложках // Прикладная физика. 2019. № 4. С. 60–65.

21. **Al-Saidi I., Sadik F.** Synthesis and investigation of phenol red dye doped polymer films // Advances in Materials Physics and Chemistry. 2016. Vol. 6. No. 5. Pp. 120–128.

*Статья поступила в редакцию 18.01.2020, принята к публикации 14.02.2020.*

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**СТАРОСТЕНКО Владимир Викторович** – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой радиофизики и электроники Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского, г. Симферополь, Российская Федерация.

295007, Российская Федерация, Республика Крым, г. Симферополь, пр. Академика Вернадского, 4  
starostenkovv@cfuv.ru

**МАЗИНОВ Алим Сеит-Аметович** – кандидат технических наук, доцент кафедры радиофизики и электроники Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского, г. Симферополь, Российская Федерация.

295007, Российская Федерация, Республика Крым, г. Симферополь, пр. Академика Вернадского, 4  
mazinovas@cfuv.ru

**ТЮТЮНИК Андрей Сергеевич** – аспирант кафедры радиофизики и электроники Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского, г. Симферополь, Российская Федерация.

295007, Российская Федерация, Республика Крым, г. Симферополь, пр. Академика Вернадского, 4  
real-warez@mail.ru

**ФИТАЕВ Ибраим Шевкетович** – ведущий специалист кафедры радиофизики и электроники Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского, г. Симферополь, Российская Федерация.

295007, Российская Федерация, Республика Крым, г. Симферополь, пр. Академика Вернадского, 4  
fitaev.i@cfuv.ru

**ГУРЧЕНКО Владимир Сергеевич** – аспирант кафедры радиофизики и электроники Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского, г. Симферополь, Российская Федерация.

295007, Российская Федерация, Республика Крым, г. Симферополь, пр. Академика Вернадского, 4  
gurchenko\_v@mail.ru

## REFERENCES

1. **Kemp S.**, Global digital statshot, URL: <https://wearesocial.com/global-digital-report-2019>.
2. **Rout S.P.**, 5th generation mobile technology – a new milestone to future wireless communication networks, *International Journal of Science and Research*. 5 (5) (2016) 529–534.
3. **Kumar A., Gupta M.**, A review on activities of fifth generation mobile communication system, *Alexandria Engineering Journal*. 57 (2) (2018) 1125–1135.
4. **Baimova J.A., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., et al.**, Review on crumpled graphene: unique mechanical properties, *Reviews on Advanced Materials Science*. 39 (1) (2014) 69–83.
5. **Lebedeva O.S., Lebedev N.G.**, The influence of the stretching and compression deformations on the piezoresistance of the carbon nanotubes and graphene nanoribbons, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics* (1 (189)) (2014) 26–34.
6. **Eletskii A.V.**, Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials, *Phys. Usp.* 50 (3) (2007) 225–261.
7. **Li Y., Liu S., Sun J., et al.**, Effects of the oxygen content of reduced graphene oxide on the mechanical and electromagnetic interference shielding properties of carbon fiber/reduced graphene oxide-epoxy composites. *New Carbon Materials*. 34 (5) (2019) 489–498.
8. **Wang X., Jiang H.T., Yang K.Y., et al.**, Carbon fiber enhanced mechanical and electromagnetic absorption properties of magnetic graphene-based film, *Thin Solid Films*. 674 (31) (2019) 97–102.
9. **Chen F.C., Chu C.W., He J., et al.**, Organic thin-film transistors with nanocomposite dielectric gate insulator. *Applied Physics Letters*. 85 (15) (2004) 3295–3297.
10. **Gusev A.N., Kiskin M.A., Braga E.V., et al.**, Novel zinc complex with an ethylenediamine schiff base for high-luminance blue fluorescent OLED applications, *The Journal of Physical Chemistry*. 123 (18) (2019) 11850–11859.
11. **Ziminov V.M., Zakharova I.B.**, The rectifying properties of C<sub>60</sub> fullerene-based structures, *St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics* (2 (146)) (2012) 18–21.
12. **Gusev A.N., Mazinov A.S., Tyutyunik A.S., Gurchenko V.S.** Spectral and conductive properties of film heterostructures based on fullerene-containing material and 4-methylphenylhydrazone N-isoamylisatine, *Radio Electronics, Nanophysics and Information Technologies*. 11 (3) (2019) 331–336.
13. **Konenkamp R., Priebe G., Pietzak B.**, Carrier mobilities and influence of oxygen in C<sub>60</sub> films, *Physical Review B*. 60 (16) (1999) 11804–11808.
14. **Tapponnier A., Biaggio I., Gunter P.**, Ultrapure C<sub>60</sub> field-effect transistors and the effects of oxygen exposure, *Applied Physics Letters*. 86 (11) (2005) 112114.
15. **Gusev A.N., Mazinov A.S., Shevchenko A.I. et al.**, The voltage–current characteristics and photoelectric effect of fullerene C<sub>60</sub>–N-isoamylisatine 4-methylphenylhydrazone heterostructures, *Technical Physics Letters*. 45 (10) (2019) 997–1000.
16. **Andreev S.M., Purgina D.D., Bashkatova E.N., et al.**, Facile preparation of aqueous fullerene C<sub>60</sub> nanodispersions, *Nanotechnol. Russia*. 9 (7–8) (2014) 369–379.
17. **Mazinov A.S., Gurchenko V.S., Tyutyunik A.S., Shevchenko A.I.**, Influence of structural features of fullerene-containing material on its resistive properties, *Ecological Bulletin of*



the Black Sea Economic Cooperation. 15 (2) (2018) 86–93.

18. **Mazinov A.S., Gurchenko V.S., Tyutyunik A.S., Shevchenko A.I.**, Influence of structural features of fullerene-containing material deposited from solution on its resistive properties, Ecological Bulletin of the Black Sea Economic Cooperation. 15 (4) (2018) 85–92.

19. **Cigan M., Jakusova K., Gaplovsky M., et al.**, Isatin phenylhydrazones: anion enhanced photochromic behavior, Photochemical and

Photobiological Sciences. 14 (11) (2015) 2064–2073.

20. **Starostenko V.V., Mazinov A.S., Fitaev I.S., et al.**, Forming surface dynamics of conductive aluminum films deposited on amorphous substrates, Pribladnaya Fizika. (4) (2019) 60–65.

21. **Al-Saidi I., Sadik F.**, Synthesis and investigation of phenol red dye doped polymer films, Advances in Materials Physics and Chemistry. 6 (5) (2016) 120–128.

*Received 18.01.2020, accepted 14.02.2020.*

### THE AUTHORS

**STAROSTENKO Vladimir V.**

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University*

4 Vernadskogo Ave., Simferopol, 295007, Republic of Crimea, Russian Federation

starostenkovv@cfuv.ru

**MAZINOV Alim S-A.**

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University*

4 Vernadskogo Ave., Simferopol, 295007, Republic of Crimea, Russian Federation

mazinovas@cfuv.ru

**TYUTYUNIK Andrey S.**

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University*

4 Vernadskogo Ave., Simferopol, 295007, Republic of Crimea, Russian Federation

real-warez@mail.ru

**FITAEV Ibraim Sh.**

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University*

4 Vernadskogo Ave., Simferopol, 295007, Republic of Crimea, Russian Federation

fitaev.i@cfuv.ru

**GURCHENKO Vladimir S.**

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University*

4 Vernadskogo Ave., Simferopol, 295007, Republic of Crimea, Russian Federation

gurchenko\_v@mail.ru