

## ЕЛЕКТРОНІКА

УДК 621.38

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2024.6.2/43>

### **Обухова Т.Ю.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### **Зінченко А.Ю.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### **Барбаш В.А.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

### **Душейко М.Г.**

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТРУКТУР МЕЛАНІН-НАНОЦЕЛЮЛОЗА

*Стаття присвячена дослідженню електрофізичних властивостей структур водорозчинного меланіну та наноцелюлози для створення біорозкладних і безвідходних електронних компонентів. Актуальність дослідження зумовлена тим що незважаючи на те що меланін та наноцелюлоза активно досліджуються як окремі шари та у поєднанні з неорганічними матеріалами, повністю органічні багатошарові структури залишаються менш вивченими.*

*Розглянуті в статті зразки представляли собою сендвіч-подібні структури графіт-меланін-наноцелюлоза-алюміній. Наноцелюлозні плівки товщиною близько 400 нм були виготовлені за методологією, що базується на обробці сировини отриманої з очерету і забезпечує утворення однорідних поверхонь. Алюмінієві контакти наносилися методом магнетронного напилення, а шар водорозчинного меланіну – крапельним методом із водних розчинів (0.3–0.5%). Завершальний контакт наносився графітовою пастою.*

*В статті були розглянуті вольт-амперні характеристики органічних структур, які підтвердили залежність провідності від співвідношення меланіну та води, що узгоджується з відомими механізмами провідності меланіну, які залежать від рівня гідратації. Було показано що за позитивного зміщення на стороні наноцелюлози спостерігається нелінійність з пороговою напругою (5–6 В), яка зростала із концентрацією меланіну, в той час як зворотне зміщення демонструє майже лінійну поведінку. Визначено, що зразки без шару меланіну мають значно нижчу провідність та симетричний резистивний характер.*

*З'ясовано, що освітлення знижує провідність структур майже на порядок, причому більші концентрації меланіну спричиняли виразніше падіння. Показано що при освітленні спостерігається зсув ВАХ у бік нижчих напруг, що може свідчити про фотоактивацію пасток у меланіні.*

*В роботі також була розглянута температурна залежність провідності, яка мала максимум при кімнатній температурі (22–24 °С), що вказує на наявність неглибоких пасток (0.02–0.03 eV) на гетеропереході меланін-наноцелюлоза.*

*Отримані в статті результати підтверджують перспективність використання структур із меланіну та наноцелюлози для створення біорозкладних електронних пристроїв та підкреслюють важливість врахування напівпровідникових властивостей наноцелюлози.*

**Ключові слова:** меланін, наноцелюлоза, вольт-амперні характеристики, багатошарові органічні структури, органічний гетероперехід.

**Постановка проблеми.** Наявність унікальних властивостей та особливостей структури меланіну і висока його провідність зумовлюють інтерес до досліджень для застосувань меланіну в електроніці вже понад 40 років [1, 2]. Іншим матеріалом, який користується значною увагою є наноцелюлоза, яку вирізняють з поміж інших можливості модифікації структури для утворення механічно міцних, гнучких та екологічно чистих підкладок для електронних пристроїв [3]. Найбільш вивченими для використання в електроніці є органічно-неорганічні структури або окремі органічні матеріали, у той час, як повністю органічні багат шарові структури вивчені набагато менше. Подальше дослідження електрофізичних властивостей таких структур сприятиме розвитку біоелектроніки, дозволить покращити характеристики наявних біосумісних пристроїв електроніки та зробити кроки у дослідженнях повністю біорозкладних та безвідходних електронних компонентів.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Меланін є природним біополімером з унікальними властивостями. В останні десятиліття активно вивчаються механізми провідності меланіну, яка залежить від рівня гідратації, і запропоновано модель, що описує його як електронно-іонний гібридний провідник [4]. Завдяки  $\pi$ -спряженню, меланін демонструє електронну локалізацію, що впливає на його напівпровідникові властивості [1, 2]. Щодо оптичних характеристик, меланін ефективно поглинає ультрафіолетове та видиме випромінювання, перетворюючи його на теплову енергію [5, 6]. Виявлено кореляцію між розміром частинок меланіну та його спектральними властивостями. Переважно меланін використовується як чутливий матеріал для сенсорики [5, 7], проте також повідомляється про перспективи його застосування в фотовольтаїці [5] та джерелах живлення [8].

Наноцелюлоза – це матеріал, отриманий із целюлози, з розмірами в нанометровому діапазоні (<100 нм), який класифікується на три основних типи: целюлозні нановолокна, целюлозні нанокристали та бактеріальну наноцелюлозу. Завдяки нанорозмірності, наноцелюлоза характеризується великою площею поверхні, високою кристалічністю, прозорістю, а також покращеними механічними, термічними та бар’єрними властивостями [9]. Це робить її перспективною для використання в полімерних наноконкомпозитах, що демонструють легкість, прозорість та підвищену механічну і термічну стабільність. З іншого боку, наноцелю-

лоза попри повідомлення про напівпровідникові властивості [10] найчастіше використовується виключно як підкладка [11–12], або як чутливий шар [13], без урахування можливого формування гетеропереходу з активними шарами.

**Постановка завдання.** Метою роботи є дослідження електрофізичних властивостей структур водорозчинний меланін – наноцелюлоза з метою подальшого використання для створення біорозкладних структур.

**Виготовлення зразків:** В роботі використовувалися структури типу «сандвіча» графіт-меланін-наноцелюлоза-алюміній (рис. 1).

Основи структури з наноцелюлозних плівок з очерету товщиною близько 400 мкм отримано за методологією, описаною в роботі [14]. Такі плівки завдяки обробці складаються з однорідних наночастинок розміром до 10 мкм що сприяє утворенню гладкої поверхні.

На першому етапі на тильну сторону наноцелюлозної плівки методом магнетронного напылення наносився суцільний тонкий (8 мкм) алюмінієвий контакт.

Після цього на лицьову сторону плівки крапельним методом наносився водний розчин меланіну, отриманий відповідно до патенту [15], за концентрації 0.3–0.5%. Використання водного розчину меланіну значно полегшує процедуру нанесення та сприяє частковому проникненню меланіну в верхні шари наноцелюлози що забезпечує гарну адгезію двох плівок та електричний контакт. Після висихання товщина плівки меланіну складала 1–2 мкм.

Верхній точковий контакт площею  $1\text{мм}^2$  і товщиною 50–70 мкм наносився струмопровідною графітовою пастою.

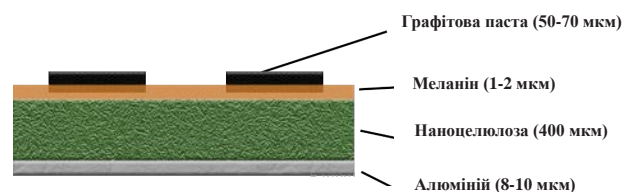


Рис. 1. Схема досліджуваної структури

**Виклад основного матеріалу. Отримані результати.** Вимірювання вольт-амперних характеристик відбувалися на кожному з контактів по чергово, подаючи на підкладку додатну напругу 0–10 В та від’ємну відповідно. При обробці знаходилися середні значення даних, виміряних на обох контактах. Принципова схема вимірювального стенду зображена на рис. 2.

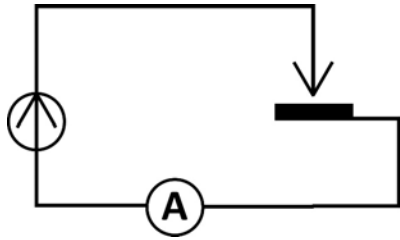


Рис. 2. Принципова схема вимірювального стенду

Вольт-амперні характеристики отриманих структур (рис. 3) демонструють строгу залежність провідності від співвідношення води та меланіну, що корелює з наявними даними щодо механізмів провідності меланіну [2], зокрема щодо впливу рівня гідратації на провідність.

Під час прикладення позитивного зміщення зі сторони наноцелюлози характеристики структур з меланіном мають нелінійну форму з пороговою напругою 5–6 В, значення якої зростає з ростом концентрації меланіну. Зворотна гілка ВАХ (позитивна напруга прикладена з боку меланіну) має практично лінійну форму. При цьому контрольний зразок без шару меланіну має у декілька разів нижчу провідність та повністю симетричну резистивну характеристику.

Отримані результати вказують на формування на гетеропереході меланін-наноцелюлоза енергетичного бар'єру, висота якого залежить від концентрації меланіну.

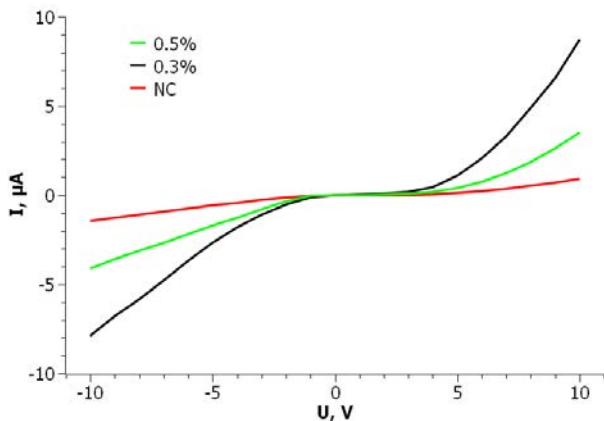


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики структур за різної концентрації меланіну в умовах темряви

При освітленні (10000 Лк) для структур з шарами меланіну спостерігається зниження провідності майже на порядок (рис. 4), причому для структур з вищою концентрацією меланіну падіння провідності є більш виразним. Також варто звернути увагу на те, що вольт-амперна характеристика в умовах освітлення зсувається приблизно на 2–3 В ліворуч і діодний харак-

тер кривої спостерігається вже при прикладенні позитивної напруги до меланіну, що може свідчити про фотоактивацію пасток в шарі меланіну, чим можна також пояснити падіння провідності.

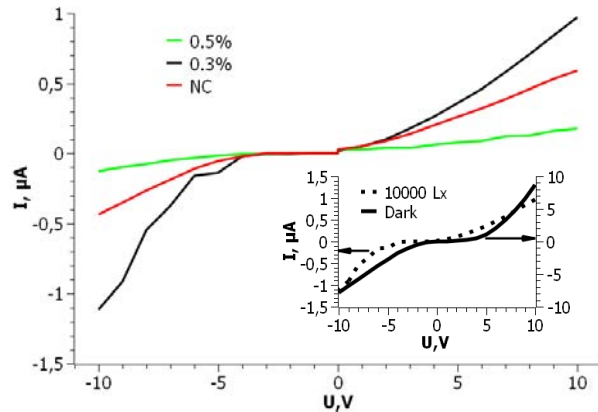


Рис. 4. Вольт-амперні характеристики структур за різної концентрації меланіну в умовах освітлення (10000 Лк). На вставці – порівняння ВАХ зразка з 0.3% меланіну в умовах темряви та освітлення

Для вимірювання температурних залежностей зразки розміщувалися в термостаті ТАВАІ Міні Сабзеро МС-71. Використовувалася вже наведена вище схема вимірювання (рис. 2) з постійною напругою 10 В. Діапазон зміни температур склав 10–50 °С.

Незалежно від концентрації меланіну та напрямку прикладеної напруги температурні залежності (рис. 5) мають максимум провідності в околі кімнатної температури (22–24 °С) з подальшим зростанням опору. Наявність максимуму провідності за таких відносно низьких температурах може свідчити про наявність великої кількості неглибоких (0.02–0.03 eВ) пасток, найімовірніше на гетеропереході меланін-наноцелюлоза.

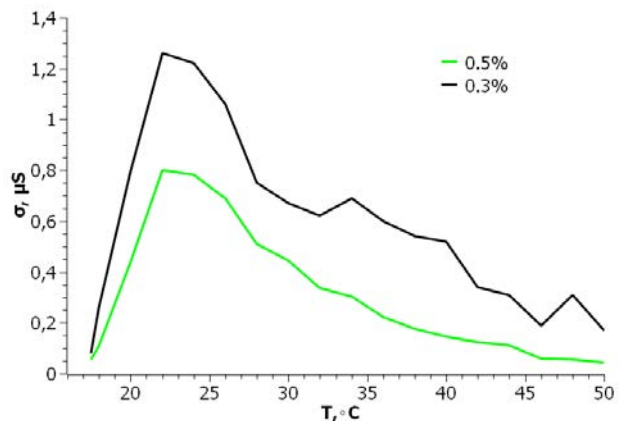


Рис. 5. Температурні залежності провідності структур за різної концентрації меланіну

Розраховані температурні коефіцієнти опору (таблиця 1) вказують на залежність швидкості падіння провідності від концентрації меланіну, що може бути пов'язаним з процесом дегідратації плівки під впливом температури.

Таблиця 1  
Температурні коефіцієнти опору  
на різних ділянках

Концентрація меланіну	10-23 °C	23-50 °C
0.5%	-1.3 °C <sup>-1</sup>	0.24 °C <sup>-1</sup>
0.3%	-2.2 °C <sup>-1</sup>	0.66 °C <sup>-1</sup>

**Висновки.** Досліджені електрофізичні властивості структур меланін-наноцелюлоза підтверджують важливість врахування напівпровідникових властивостей наноцелюлози у процесі

розробки і проектування органічних багатошарових структур.

Вольт-амперні характеристики структур демонструють ефект випрямлення, та залежність провідності від концентрації меланіну, що узгоджується з відомими механізмами провідності меланіну.

Під впливом освітлення спостерігається значне зниження провідності та зсув діодних характеристик, що свідчить про фотоактивацію пасток у шарах меланіну.

Температурна залежність провідності має максимум в області кімнатних температур, що вказує на наявність неглибоких пасток на гетеропереході меланін-наноцелюлоза.

Отримані результати демонструють перспективність використання структур з меланіну та наноцелюлози для створення біорозкладних електронних пристроїв.

### Список літератури:

1. Jastrzebska M.M., Stepień K., Wilczok J., Porebska-Budny M., Wilczok T. Semiconductor properties of melanins prepared from catecholamines. *Gen Physiol Biophys.* 9 (4) : 373–383. 1990.
2. Matta M., Pezzella A., Troisi A. Relation between Local Structure, Electric Dipole, and Charge Carrier Dynamics in DHICA Melanin: A Model for Biocompatible Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett. American Chemical Society.* 11 (3) : 1045–1051. 2020.
3. Klochko, N.P., Barbash, V.A., Kopach, V.R. et al. Composite fabric with nanocellulose impregnated cotton for eco-friendly thermoelectric textile. *Cellulose* (2024).
4. Mostert A.B. Melanin, the What, the Why and the How: An Introductory Review for Materials Scientists Interested in Flexible and Versatile Polymers.: *10 Polymers. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.* 13 (10) : 1670. 2021.
5. Vahidzadeh E., Kalra A. P., Shankar K. Melanin-based electronics: From proton conductors to photovoltaics and beyond. *Biosensors and Bioelectronics.* 2018. Vol. 122. P. 127–139.
6. Akın Ü., Çelik İ., Avcı Ç., Tuğluoğlu N., Yüksel Ö.F. Some optical properties of melanin thick film. *Materials Today: Proceedings.* 18 : 1972–1977. 2019.
7. Madkhali N., Alqahtani H.R., Alteray S., Albrithen H.A., Laref A., Hassib A. Characterization and electrochemical deposition of natural melanin thin films. *Arabian Journal of Chemistry.* 13 (4) : 4987–4993. 2020.
8. Shembel E., Kyrychenko V., Maksyuta I., Redko V., Zaderey N. Melanin as Semiconductor with Polymer Structure is Effective Modifier for Electrodes of High-Energy Li-Ion Batteries. *ECS Trans. IOP Publishing.* 99 (1) : 47. 2020.
9. Trache D., Tarchoun A.F., Derradji M., Hamidon T.S., Masruchin N., Brosse N., Hussin M.H. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. *Front. Chem. Frontiers.* 8. 2020.
10. Koga H., Nagashima K., Suematsu K., Takahashi T., Zhu L., Fukushima D., Huang Y., Nakagawa R., Liu J., Uetani K., Nogi M., Yanagida T., Nishina Y. Nanocellulose Paper Semiconductor with a 3D Network Structure and Its Nano–Micro–Macro Trans-Scale Design. *ACS Nano. American Chemical Society.* 16 (6) : 8630–8640. 2022.
11. Bettotti P., Scarpa M. Nanocellulose and Its Interface: On the Road to the Design of Emerging Materials. *Advanced Materials Interfaces.* 9 (4) : 2101593. 2022.
12. Costa S.V., Pingel P., Janietz S., Nogueira A.F. Inverted organic solar cells using nanocellulose as substrate. *Journal of Applied Polymer Science.* 133 (28). 2016.
13. Lapshuda V.A., V. Koval, V. Barbash, M. Dusheiko, O. Yaschenko, O. Yakymenko “Nanocellulose-Based Composites for Flexible and Biodegradable Humidity Sensors for Breath Monitoring” *IEEE Sensors Letters*, vol. 7, iss. 10, pp 1-4.
14. The influence of reed nanocellulose on the quality indicators of paper-basis for wallpapers / V. Barbash et al. *Proceedings of the NTUU “Igor Sikorsky KPI”. Series: Chemical engineering, ecology and resource saving.* 2024. No. 1. P. 42–51.
15. Davidenko S. Recovering melanin from plant materials, for use e.g. in cancer treatment or as semiconductor, by extracting with sodium hydroxide solution, acidifying extract and purifying precipitate.: Пат. DE102004003801A1 USA. 2005.



Obukhova T.Yu., Zinchenko A.Yu., Barbash V.A., Dusheiko M.G.

## ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF MELANIN-NANOCELLULOSE STRUCTURES

*The article is dedicated to the study of the electrophysical properties of structures based on water-soluble melanin and nanocellulose for the development of biodegradable and zero-waste electronic components. The relevance of the research stems from the fact that although melanin and nanocellulose have been actively studied as separate layers and in combination with inorganic materials, fully organic multilayer structures remain less explored.*

*The samples considered in the article consisted of sandwich-like structures: graphite-melanin-nanocellulose-aluminum. Nanocellulose films, approximately 400  $\mu\text{m}$  thick, were produced using a methodology based on processing raw materials derived from reeds, ensuring the formation of homogeneous surfaces. Aluminum contacts were applied using magnetron sputtering, while the water-soluble melanin layer was applied by a drop-casting method from aqueous solutions (0.3–0.5%). The final contact was applied using graphite paste.*

*The article examined the current-voltage ( $I$ - $V$ ) characteristics of the organic structures, which confirmed the dependence of conductivity on the melanin-to-water ratio. This aligns with known melanin conductivity mechanisms, which depend on the hydration level. It was shown that under positive bias on the nanocellulose side, nonlinearity with a threshold voltage (5–6 V) was observed, increasing with the concentration of melanin, whereas reverse bias exhibited almost linear behavior. It was determined that samples without the melanin layer had significantly lower conductivity and a symmetric resistive nature.*

*It was found that illumination reduces the conductivity of the structures by nearly an order of magnitude, with higher melanin concentrations causing a more pronounced drop. It was demonstrated that under illumination, the  $I$ - $V$  characteristics shift toward lower voltages, which may indicate photoactivation of traps in melanin.*

*The study also examined the temperature dependence of conductivity, which exhibited a maximum at room temperature (22–24  $^{\circ}\text{C}$ ), indicating the presence of shallow traps (0.02–0.03 eV) at the melanin-nanocellulose heterojunction.*

*The results obtained in the article confirm the potential of melanin and nanocellulose structures for the development of biodegradable electronic devices and highlight the importance of accounting for the semiconductor properties of nanocellulose.*

**Key words:** melanin, nanocellulose,  $I$ - $V$  characteristics, multilayer organic structures, organic heterojunction.