

Вибронные и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных моно- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия

И. А. Белогорохов¹⁾, М. Н. Мартышов, Е. В. Тихонов, М. О. Бреусова, В. Е. Пушкарев, П. А. Форш, А. В. Зотеев, Л. Г. Томилова, Д. Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 мая 2007 г.

В ходе проведенных исследований получены спектры комбинационного рассеяния света и зависимости проводимости органических полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных монофталоцианина эрбия и трифталоцианина эрбия от температуры. Проведенные исследования позволили установить, что при усложнении молекулярной структуры образцов наблюдается резкое уменьшение величины энергии активации, а в спектрах комбинационного рассеяния появляются четыре новые пика в области больших рамановских сдвигов.

PACS: 72.80.Le, 78.30.Jw

Введение. В настоящее время органические полупроводники являются одними из самых интересных и многообещающих материалов для современной микроэлектроники [1–3]. Полупроводниковые структуры, состоящие из полимеров и олигомеров, а также из гибридных органических соединений, относительно дешевы в производстве, могут иметь высокую степень чистоты, до 10^{14} – 10^{16} примесных атомов в 1 см^3 [4], могут быть нанесены на гибкие подложки и обладают рядом других преимуществ [2]. Некоторые из органических полупроводников, например антрацен, полиакрилонитрил, индиго и др., весьма перспективны для оптоэлектроники. Например, их можно использовать для создания светоизлучающих структур, термисторов, пьезоэлементов, детекторов ИК излучения, лазеров и других приборов [2].

Фталоцианины – синтетические ферменты зеленого цвета – являются представителями класса органических полупроводниковых структур. Они характеризуются наличием в их молекулах системы сопряжения. Носители тока во фталоцианинах образуются в результате возбуждения π -электронов, делокализованных по системе сопряженных связей. Энергия, необходимая для образования неравновесных носителей заряда, снижается по мере увеличения числа сопряжений в молекуле [5]. Фталоцианины и их производные в соединении с лантанидами могут образовывать целый класс сложных молекулярных соединений. Самым простым из них является молекула монофталоцианина, состоящая из одного органического

лиганда и одного иона лантанида, а самой сложной структурой обладает молекула трифталоцианина, которая состоит из трех плоскопараллельных лигандов и двух расположенных между ними ионов лантанида [6, 7]. Трифталоцианины были синтезированы недавно, поэтому вибронные и электрофизические свойства упомянутых соединений практически не исследованы.

Целью настоящей работы являлось изучение изменения вибронных и электрофизических свойств органических полупроводников на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов, содержащих ионы эрбия, при переходе от простой структуры монофталоцианина к сложным молекулам типа трифталоцианина.

Исследованные образцы и методика эксперимента. Исследованные в настоящей работе полупроводниковые комплексы фталоцианинов эрбия синтезировались в ходе химической реакции из органических лигандов кипячением в о-дихлорбензоле с ацетатом эрбия [6]. Комплексы трифталоцианина эрбия были синтезированы в кипящем спирте из свободных лигандов [6]. Полученные органические структуры наносились на кварцевые подложки методом жидкокапельной адсорбции.

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КРС) осуществлялась с помощью рамановского спектрометра “Jobin Yvon HR800”. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne-лазер с излучением на длине волны 632.82 нм.

Измерение электропроводности органических структур осуществлялось двухзондовым методом.

¹⁾e-mail:jugqwerty@mail.ru

Контакты наносились серебряной пастой. Проведенные контрольные измерения значений сопротивления для разной геометрии расположения контактов показали, что сопротивление контактов существенно ниже сопротивления образцов и не влияет на измеряемые значения. Удельная электропроводность σ составляла $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для структур типа трифталоцианина эрбия и $3 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для монофталоцианина эрбия при комнатной температуре. Температурные зависимости электропроводности образцов измерялись в области температур от 22 до 200 °С. Значения силы тока измерялись пикоамперметром “Keithley-6487”. Вольт-амперные характеристики исследуемых структур оставались линейными во всем исследованном температурном диапазоне. Все измерения были выполнены в вакууме при давлении $P = 10^{-4}$ торр.

Результаты и обсуждение. На рис.1 приведены зависимости проводимости структур на основе бутилзамещенных монофталоцианина эрбия (кри-

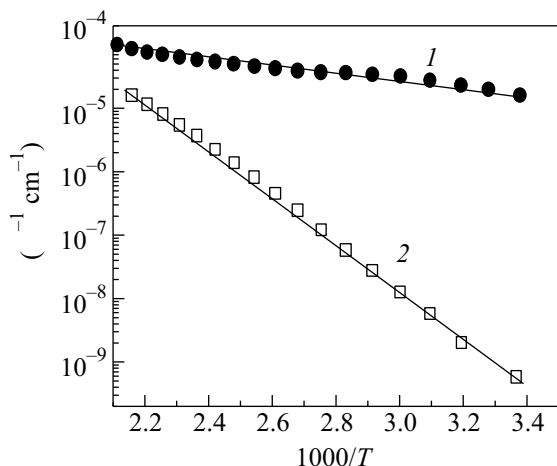


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности образцов полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного фталоцианина, содержащего ионы эрбия, от обратной температуры: кривая 2 – монофталоцианин эрбия, кривая 1 – трифталоцианин эрбия

вая 2) и трифталоцианина эрбия (кривая 1) от температуры. Полученные кривые демонстрируют активационный характер и могут быть описаны следующим выражением:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}, \quad (1)$$

где σ_0 – параметр, зависящий от структуры и типа полупроводника, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана, T – температура. Полученные значения энергии активации для структур моно- и трифталоцианина эрбия, содержащих бутилловые пе-

риферийные заместители, составили 0.65 эВ и 0.12 эВ, соответственно.

Значения полученных параметров не совпадают с характерной энергией активации носителей заряда во фталоцианиновых полупроводниковых комплексах, которая может составлять от 1 до 2 эВ [4]. В работе [8] показано, что в сложных структурах типа бисфталоцианина величина энергии 1 эВ соответствует электронному переходу из высшей заполненной молекулярной орбитали на низшую незаполненную орбиталь, а разность энергий, отвечающих электронному переходу между молекулярными орбиталями e_1 и e_3 , получившему название “полосы переноса заряда”, согласно [8], оценивается как 2 эВ. Как видно из литературных и экспериментальных данных, полученные величины энергий активации не совпадают с энергиями основных электронных переходов. Малая величина энергии активации в исследуемых образцах позволяет сделать предположение о наличии дополнительных энергетических состояний, дающих доминирующий вклад в электропроводность фталоцианиновых комплексов. Авторы работы [9] предполагают, что подобные значения энергий обуславливаются флуктуациями электростатического потенциала в результате присутствия заряженных ионов. Появление новых состояний может быть обусловлено внедрением в молекулярную структуру лиганда металлического комплексообразователя, либо эти новые энергетические состояния образуются за счет взаимодействия нескольких органических лигандов между собой.

Первую причину столь малого значения энергии активации проверить трудно из-за того, что в работах по теоретическому расчету электронных переходов в сложных органических молекулах влияние комплексообразователя не учитывается. Возникновение взаимодействия органических лигандов должно приводить к деформациям фталоцианинового кольца, а это, в свою очередь, можно увидеть в изменении положения линий комбинационного рассеяния.

Спектры комбинационного рассеяния света (рис.2) исследуемых структур состоят из большого числа пиков, соответствующих валентным и деформационным колебаниям молекулярных групп, входящих в состав фталоцианинового кольца.

Ароматические бензольные кольца проявляют свои вибронные свойства в виде узких пиков на частотах 1676, 1609, 1551 и 945 см^{-1} [10, 11]. При переходе к меньшим волновым числам регистрируются линии, характерные для колебаний $\text{C}=\text{C}$ -пиррольного кольца на частотах 1461 и 1350 см^{-1} [11]. Узкие линии КРС на частотах 1302, 1222 и

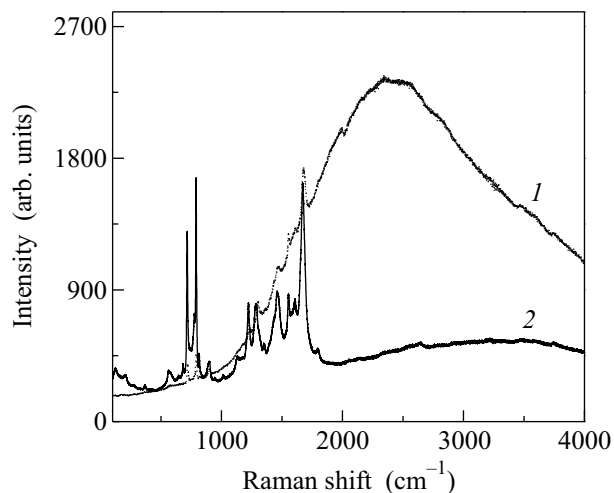


Рис.2. Спектры комбинационного рассеяния света бутилзамещенных фталоцианиновых структур эрбия в диапазоне $100 \div 4000 \text{ см}^{-1}$: кривая 1 – спектр монофталоцианина эрбия; кривая 2 – спектр трифталоцианина эрбия

1112 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям углерод-водородных связей. Мостиковые колебания, характерные для комбинации атомов $-\text{C}=\text{N}$, проявляются в виде трех пиков КРС на частотах $788, 775$ и 718 см^{-1} [10,11]. Линии на частотах $816, 683, 643, 561$ и 570 см^{-1} отвечают внеплоскостным колебаниям самого фталоцианинового кольца [11].

Из спектров КРС, представленных на рис.3, видно, что модернизация молекулярной структуры при-

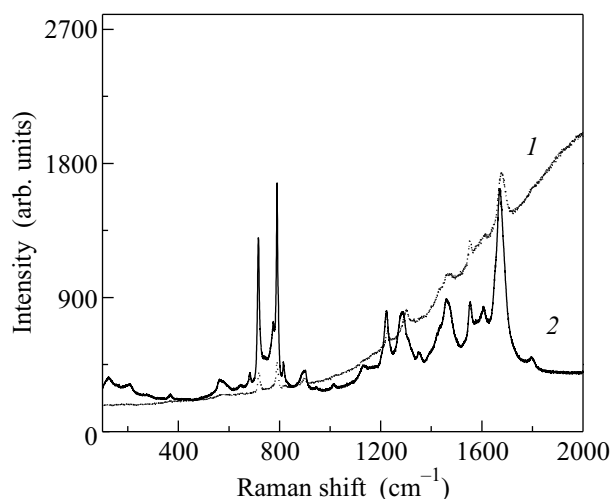


Рис.3. Спектры комбинационного рассеяния света фталоцианиновых структур эрбия в диапазоне $100 \div 2000 \text{ см}^{-1}$: кривая 1 – спектр монофталоцианина эрбия; кривая 2 – спектр трифталоцианина эрбия

водит также к возникновению четырех новых пиков в области больших значений частотных (рамановских) сдвигов. Пики, располагающиеся на частотах $366, 279, 208$ и 122 см^{-1} , следуют эквидистантно друг за другом с расстоянием между ними около 79 см^{-1} .

В работе [12] показано, что в спектрах КРС сэндвич-образных структур типа бисфталоцианинов редкоземельных металлов может возникать пара линий, расположенных на расстоянии 70 см^{-1} друг от друга. Подобные линии характерны для слабых внеплоскостных колебаний фталоцианиновых колец. Следует отметить, что в спектре КРС планарных структур типа монофталоцианина эрбия указанной последовательности пиков не наблюдается (см. рис.3, кривая 1).

Заключение. В представленной работе проведены исследования вибронных и электрофизических свойств органических полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных моно- и трифталоцианина эрбия. Результаты исследований температурных зависимостей электропроводности позволили определить величину энергии активации носителей заряда. Показано, что с увеличением количества органических лигандов в молекулярной структуре величина энергии активации существенно уменьшается. Полученные значения энергий активации для бутилзамещенных моно- и трифталоцианина эрбия позволяют предположить, что в электропроводность образцов доминирующий вклад вносят энергетические состояния, возникшие в результате взаимодействия нескольких органических лигандов. С помощью метода комбинационного рассеяния света установлено, что при переходе от планарной структуры бутилзамещенного монофталоцианина эрбия к сэндвич-подобным структурам типа трифталоцианина эрбия в области больших рамановских сдвигов наблюдается присутствие четырех новых линий на частотах $122, 208, 279$ и 366 см^{-1} . Из анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что наблюдаемые четыре линии соответствуют слабым внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец. В спектрах КРС полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия указанные линии не наблюдаются. Таким образом, наличие периферийных заместителей не влияет на положение наблюдаемых пиков КРС.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов РФФИ # 06-02-18555 и # 05-03-33202.

1. Ю. А. Чаплыгин, *Нанотехнологии в электронике*, М.: Техносфера, 2005.
2. А. Яценко, *Иллюминатор* 4(6), 5 (2003).

3. А. Борзенко, PC Week/RE. **46**, 31 (2001).
4. М. Поуп, Ч. Свенберг, *Электронные процессы в органических кристаллах*, М.: Мир, 1985.
5. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, *Органические полупроводники и биополимеры*, М.: Наука, 1968.
6. V. E. Pushkarev, M. O. Breusova, E. V. Shulishov, and Yu. V. Tomilov, Russian Chemical Bulletin, Intern. Edition **54**, 9, 2087 (2005).
7. N. Ishikawa, T. Lino, and Y. Kaizu, J. Phys. Chem. A **106**, 9543 (2002).
8. R. Rousseau, R. Aroca, M. L. Rodriguez-Mendez, J. Molecular Structure **356**, 49 (1995).
9. А. Г. Казанский, Е. И. Теруков, А. В. Зиминов и др., Письма в ЖЭТФ **31**, 37 (2005).
10. F. Lu, J. Cui, and X. Yan, Spectrochimica Acta Part A **63**, 550 (2006).
11. M. Bao, R. Wang, L. Rintoul et al., Vibrational Spectroscopy **40**, 47 (2006).
12. M. Bao, Y. Bian, L. Rintoulet al., Vibrational Spectroscopy **34**, 283 (2004).