

# Исследование транспортных свойств органических полупроводников на основе дифталоцианиновых и би-трифталоцианиновых комплексов европия с орто-бис(оксиметил)фенильным мостиком, а также на основе комплексов динафталоцианина эрбия и европия

© И.А. Белогорохов<sup>1,¶</sup>, Е.В. Тихонов<sup>2</sup>, М.А. Дронов<sup>3</sup>, Ю.В. Рябчиков<sup>4</sup>, Н.В. Пашкова<sup>1</sup>,  
Е.И. Кладова<sup>1</sup>, Л.И. Белогорохова<sup>2</sup>, Л.Г. Томилова<sup>2</sup>, Д.Р. Хохлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ОАО Гиредмет,  
119017 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт общей физики Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Физический институт Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 19 апреля 2011 г. Принята к печати 29 апреля 2011 г.)

В работе исследованы транспортные свойства органических полупроводников дифталоцианина и би-трифталоцианина европия с орто-бис(оксиметил)фенильным мостиком, а также динафталоцианина европия и эрбия. Получены температурные зависимости проводимости на постоянном токе для всех типов исследуемых структур, и показано, что все они имеют два активационных участка. Для высокотемпературных участков определены величины энергии активации: 0.85 эВ для дифталоцианина европия с орто-бис(оксиметил)фенильным мостиком; 1.135 эВ для би-трифталоцианина европия с орто-бис(оксиметил)фенильным мостиком; 0.98 эВ для динафталоцианина европия и 1.18 эВ для динафталоцианина эрбия. Установлено, что для низкотемпературного активационного участка ионы лантанида и их связь с лигандом вносят доминирующий вклад в проводимость исследуемых структур.

## 1. Введение

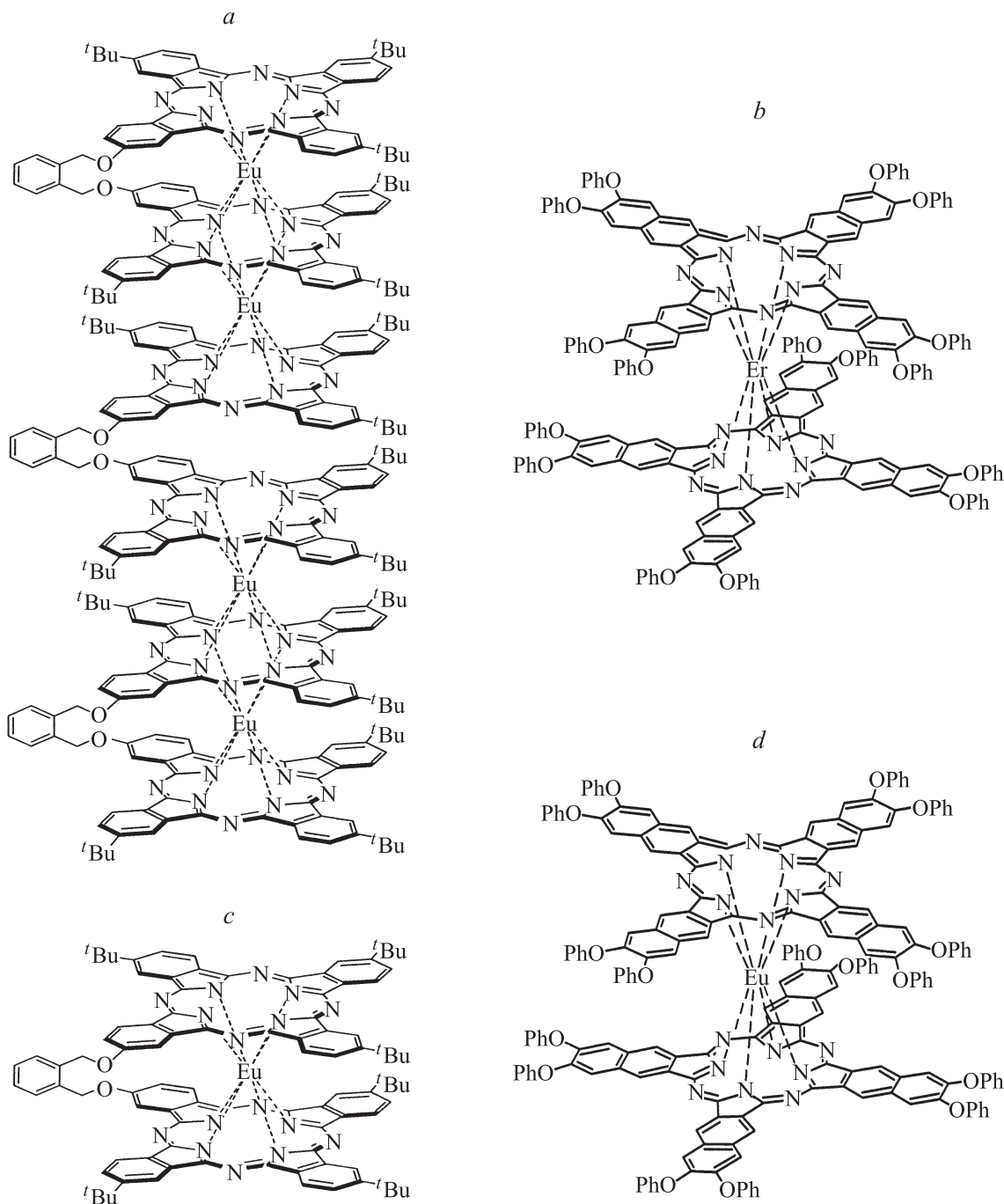
В настоящий момент происходит бурное развитие электроники, основанной на органических полупроводниках. Эту тенденцию можно объяснить тем, что органические полупроводники являются многообещающим материалом для использования в качестве активного слоя в оптоэлектронных приборах, таких как полевые транзисторы, светодиоды и фотоэлементы [1]. Среди органических полупроводников особенно выделяется такой класс веществ, как фталоцианиновые комплексы [2]. Эти комплексы состоят из четырех изоиндольных групп, соединенных в макроцикл четырьмя мезо-атомами азота [3]. В центр молекулы может быть помещен любой атом комплексообразующего металла (практически любой металл, известны соединения фталоцианинов с более чем 70 металлами [4]), а периферийный водород, окружающий молекулу по краям, может быть заменен в процессе синтеза на различные циклические или ациклические молекулы (в зависимости от конкретной задачи).

Строение молекулы фталоцианина (Ph) определяет два основных пути ее модификации: центральный атом и периферийные заместители, общим числом не более 16-ти (атомы водорода по краям колец). В качестве заместителей могут выступать самые разнообразные органические группы: Ph-, O-Ph-, CH<sub>2</sub>O-Ph, *t*-Bu, CF<sub>3</sub>, сульфо-, циано, нитроамино- и алкиламино-группы, галогены и даже длинные парафиновые цепочки [5]. Прин-

ципально могут использоваться два пути получения замещенных фталоцианиновых комплексов. Первый — обработка молекулы фталоцианина с помощью различных агентов, приводящих к нужному периферийному замещению. Второй путь состоит в использовании соответствующим образом замещенных исходных соединений для синтеза конечного фталоцианина [5]. Фталоцианины включают в себя различные классы молекулярных комплексов, различающихся по своему составу и строению [6–9], и являются интересным объектом для исследований электронных переходов и процессов диссипации энергии в органических полупроводниках [10–13]. Этот вопрос также очень важен для рассмотрения, поскольку фталоцианиновые ансамбли органических полупроводников имеют две полосы фундаментального поглощения в практически важных областях спектра: в диапазоне 600–700 и 350 нм, а также три полосы поглощения в УФ-области [14]. Одним из следствий уникальных оптических свойств фталоцианиновых органических полупроводников является их альтернативное применение в биофизике для новых подходов биомониторинга [15], а соединения на основе дифталоцианина используют в томографии [16]. Было экспериментально объяснено, что структуры типа цинкового 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-октабутилфталоцианина с полимером МЕН-PPV, содержащим фуллерен C<sub>60</sub>, могут послужить основой для создания электрооптических переключателей [17].

Целью нашей работы являлось изучение транспортных свойств широкого ряда органических полупроводников на основе мостикового дифталоцианина европия;

¶ E-mail: jugqwerty@mail.ru



**Рис. 1.** Структурные формулы исследуемых образцов: *a* — би-трифталочианин европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком; *b* — динафталочианин эрбия; *c* — би-трифталочианин европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком; *d* — динафталочианин европия.

би-трифталочианин европия со связями мостикового типа с орто-бис(оксиметил)фенильной группой в качестве соединителя; а также органических полупроводников типа динафталочианина европия и динафталочианина эрбия. Основными методами исследования перечисленных выше полупроводников явилось изучение температурных зависимостей проводимости на постоянном токе и спектроскопия. Последний метод исследования задействован в качестве основного источника информации о

зависимости коэффициента поглощения от длины волны в диапазоне основных полос поглощения.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Молекулярные структуры фталочианиновых комплексов были получены согласно методу, описанному в работах [15,26]. Структурные формулы исследованных

образцов представлены на рис. 1. Исходный образец представлял собой раствор с необходимой концентрацией молекул фталоцианина и растворителя. Образцы наносились на подложки из кварцевого стекла методом жидко-капельной адсорбции. Толщина приготовленных образцов составила 50–100 мкм.

Для выполнения всех измерений проводимости использовалась высокотемпературная ячейка, обеспечивающая высокую однородность температуры. Образец помещался внутрь ячейки, его температура контролировалась хромель–алюмелевой термопарой. Контакты к образцам наносились серебряной пастой. Контрольные измерения значений сопротивления для разной геометрии расположения контактов показали, что сопротивление контактов существенно ниже сопротивления образцов и не влияет на полученные значения. Измерения проводимости проводились 2- и 4-зондовым методом с использованием прибора „Keithley SourceMeter 2400“.

Надежно измеряемые сопротивления были органичны емкостью контактов к образцу и разумным значением времени измерения и составили менее  $10^{13}$  Ом. С этим ограничением по величине надежно измеряемого сопротивления связано отсутствие надежных измерений проводимости для значительной части образцов при температурах ниже  $100^\circ\text{C}$ . Емкость образцов была измерена при помощи LCR-метра QuadTech 1920 и составляла порядка 20–25 пкФ.

Для регистрации спектров пропускания органических полупроводников в области длин волн от 2000 до 200 нм использовался спектрофотометр „Hitachi-330“. Разрешение по длинам волн составляло 1 нм.

### 3. Результаты и обсуждение

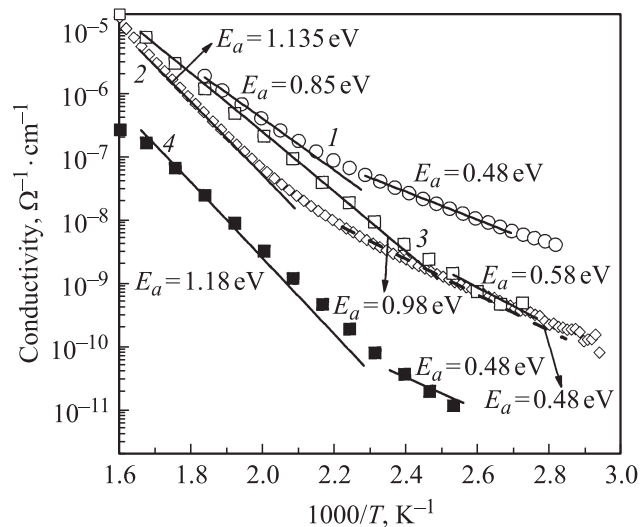
Температурные зависимости темновой проводимости на постоянном токе для органических полупроводников на основе дифталоцианина европия, а также би-трифталоцианина европия с орто-бис(оксифетил)метильным мостиком представлены на рис. 2, кривые 1, 2.

Данные зависимости демонстрируют активационный характер и могут быть описаны следующим выражением:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  — параметр, зависящий от структуры и типа полупроводника;  $E_a$  — энергия активации;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

Как видно из экспериментальных данных (рис. 2, кривые 1, 2), для зависимостей проводимости в диапазоне температур  $87$ – $277^\circ\text{C}$  наблюдаются два участка, каждый из которых характеризуется своей энергией активации и отвечает за свой механизм генерации носителей заряда и их последующего переноса между молекулами. Первый механизм создания и переноса носителя заряда в исследуемом материале проявляет себя в температурном интервале от  $87$  до  $167^\circ\text{C}$  и характеризуется энергией активации  $0.48$  эВ и значением коэффициента



**Рис. 2.** Температурные зависимости темновой проводимости на постоянном токе для фталоцианиновых полупроводников: 1 — дифталоцианин европия с орто-бис(оксифетил)метильным мостиком; 2 — би-трифталоцианин европия с орто-бис(оксифетил)метильным мостиком; 3 — динафталоцианин эрбия; 4 — динафталоцианин европия.

$\sigma_0 = 0.01896 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . В предыдущих работах нашей группы [28–30] показано, что в интервале температур от  $22$  до  $200^\circ\text{C}$  органические полупроводниковые материалы, состоящие из молекул бутилзамещенных фталоцианинов эрбия, могут иметь величину энергии активации порядка  $0.5$  эВ. При этом в работе [30] показано, что величина энергии активации уменьшается при усложнении молекулярной структуры фталоцианиновых комплексов, образующих полупроводник. В работе [31] приводится информация о том, что в органических полупроводниках на основе трифталоцианинов европия–лютеция с несимметричным распределением электронной плотности также могут наблюдаться 2 участка на температурной зависимости проводимости на постоянном токе, при этом в интервале температур от  $97$  до  $182^\circ\text{C}$  также может происходить процесс генерации носителей заряда с энергией активации  $0.48$  эВ. Проведенное в [31] сравнение результатов для нескольких фталоцианиновых полупроводников показало, что основной вклад в данный механизм генерации носителей заряда в бутилзамещенных фталоцианиновых комплексах эрбия дают не периферийные молекулы, а лиганды фталоцианинов, соединенные между собой через координационные связи и атомы лантанидов. В работе [29] высказывается идея о возможном создании координационного полупроводника, в котором основной вклад в процесс переносов неравновесных носителей заряда будут давать именно координационные взаимодействия лиганд–лантанид. Совпадение результатов, полученных для дифталоцианина европия (рис. 2, кривая 1) и би-трифталоцианина европия (рис. 2, кривая 2) с орто-бис(оксифетил)метильным мостиком, и данных работы [31] позволяют

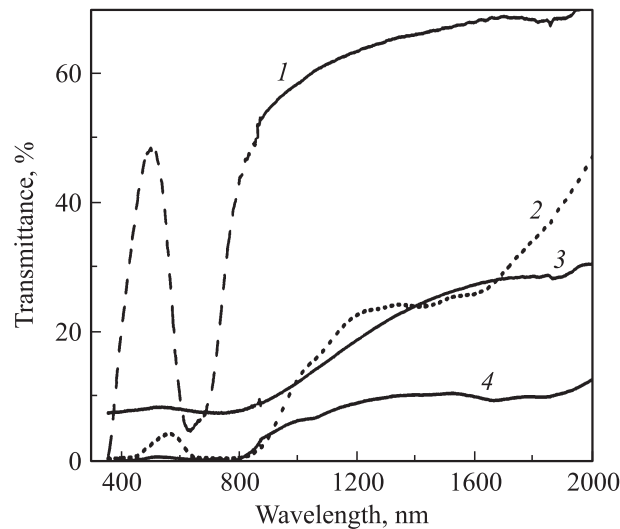
сделать вывод о том, что в процесс генерации носителей тока, описываемый низкотемпературным участком, дает доминирующий вклад координационная связь лиганда с лантанидом.

Аналогичные результаты в случае низкотемпературного участка наблюдаются и для органических полупроводников типа нафталоцианин (рис. 2, кривые 3, 4). Согласно формуле (1), величины энергий активации для случая европия и эрбия равны соответственно 0.48 эВ (кривая 4) и 0.52 эВ (кривая 3). Подтверждением того факта, что в данный механизм генерации носителей заряда вносит вклад координационное взаимодействие между лантаноидом и органическим лигандом, служит совпадение энергий активации для дифталоцианина европия (кривая 1) и би-трифталоцианина европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком (кривая 2) и динафталоцианина европия (кривая 3). Энергия активации проводимости, полученная в данной работе для динафталоцианина эрбия (кривая 2), совпадает с той энергией активации, которая представлена в работе [30] для системы типа бутилзамещенного бисфталоцианина эрбия.

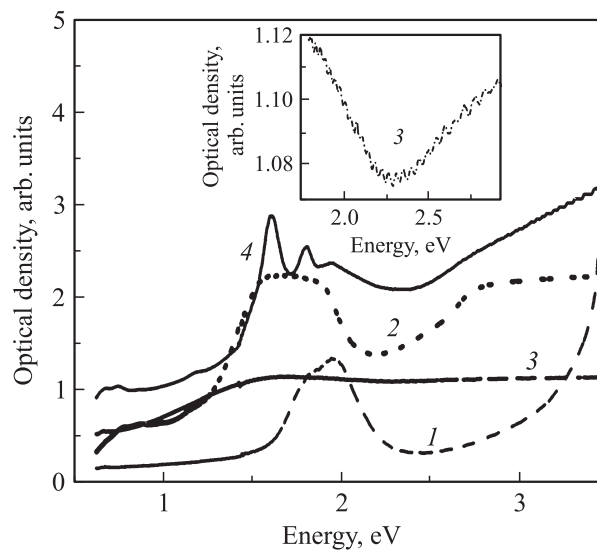
Высокотемпературные участки (рис. 2, кривые 1–4) зависимостей также были аппроксимированы согласно формуле (1). Полученные величины энергий активации по порядку величины совпадают с теми, что соответствуют переходам в макромолекулах с высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). Известно, что для систем типа фталоцианин подобная величина может изменяться от 1.77 до 1.97 эВ, что напрямую коррелирует с шириной полосы линии поглощения в области 650–700 нм [32,33]. В литературе эта полоса поглощения известна также как Q-полоса, а ее происхождение можно объяснить перетеканием электронной плотности с  $a_2$  и  $b_1$  орбиталей, которые расположены на C1 атомах углерода [34], на нижние незаполненные  $e_3$  и  $e_1$  орбитали, образованные пиррольными или изоиндольными связями атомов азота [34]. Для определения спектрального положения Q-полосы в исследуемых типах фталоцианиновых полупроводников были исследованы спектры пропускания в диапазоне 300–2000 нм (рис. 3). Из анализа спектральных характеристик можно сделать вывод, что поглощение исследуемых фталоцианиновых полупроводников в области Q-полосы расположено в интервале от 1.94 до 1.6 эВ. Указанный диапазон значений энергий квантов не совпадает с теми результатами, которые были получены из транспортных характеристик. Но, сравнивая полученные результаты с теми, которые приведены из зависимостей оптической плотности от энергии, можно сделать вывод, что энергетическая величина, близкая к  $E_G$ , имеет в данных материалах величину около 1 эВ (рис. 4). Такое явление можно объяснить, если учесть Q-полосу как экситонную линию, а величину запрещенной зоны определять по границе между Q-полосой и полосой Sore (400–430 нм).

Из анализа экспериментальных результатов можно сделать вывод, что при увеличении количества атомов

европия в молекулярной структуре в 4 раза, величины энергии активации возрастают на 0.285 эВ (рис. 2, кривые 1, 2). Произведя полуэмпирическую оценку удалось установить, что один атом лантанида дает вклад в энергию активации в 0.07 эВ для высокотемпературного участка.



**Рис. 3.** Спектры пропускания органических полупроводников: 1 — дифталоцианин европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком; 2 — динафталоцианин европия; 3 — би-трифталоцианин европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком; 4 — динафталоцианин эрбия.



**Рис. 4.** Зависимости оптической плотности от энергии для фталоцианиновых полупроводников: 1 — дифталоцианин европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком; 2 — динафталоцианин европия; 3 — би-трифталоцианин европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком; 4 — динафталоцианин эрбия. На вставке приведена зависимость оптической плотности от энергии для случая би-трифталоцианина европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком для лучшего восприятия.

Такое пропорциональное изменение величины энергии активации органического полупроводника, сопровождающееся хорошей корреляцией со структурными особенностями составляющих полупроводник молекул, насколько нам известно, ранее не наблюдалось. Качественно объяснить наблюдаемое явление можно следующим образом. Соединение сложных молекул типа трифталоцианина за счет фенольных групп и ковалентных связей значительно увеличивает ту область полупроводника, где носитель заряда может беспрепятственно проходить по системе не встречая дополнительных барьеров или неоднородностей структуры.

#### 4. Выводы

В работе выполнены измерения температурной зависимости проводимости для фталоцианиновых полупроводников типа дифталоцианина европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком, динафталоцианина европия, би-трифталоцианина европия с орто-бис(оксифенил)метильным мостиком и динафталоцианина эрбия.

Обнаружено, что все температурные зависимости проводимости указанных фталоцианиновых полупроводников имеют два четко выраженных участка и каждый описывается активационным механизмом со своим значением энергии активации.

Показано, что координационная связь ионов редкоземельных элементов с лантанидом отвечает процессу генерации носителей заряда, который может быть охарактеризован своим значением энергии активации, равному по порядку от 0.52 эВ в случае ионов эрбия и 0.48 эВ в случае ионов европия.

Исследованы спектральные зависимости пропускания рассматриваемых материалов в диапазоне длин волн 300–2000 нм. Используя зависимости оптической плотности от энергии фотонов, установлено, что величина энергии активации, полученная из транспортных измерений, совпадает со значением величины запрещенной зоны в 1–1.7 эВ при условии, что Q-полоса рассматривается как экситонная линия.

#### Список литературы

- [1] T. Blythe, D. Bloor. *Electrical Properties of Polymers* (Cambridge University Press, Cambridge, 2005).
- [2] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, А.С. Гаврилюк, М.А. Дронов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Изв. вузов; Матер. электрон. техн., **3**, 23 (2008).
- [3] Ж. Симон, Ж-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники* (М., Мир, 1984).
- [4] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [5] Т.Н. Ломова. *Основы синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов* (Ивановский гос. химико-технологический ун-т, Иваново, 2006).
- [6] Y. Zhang, X. Cai, D. Qi, Y. Bian, J. Jiang. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14579 (2008).
- [7] D. Qi, Y. Zhang, X. Cai, J. Jiang, M. Bai. *J. Molecular Graphics Modelling*, **27**, 693 (2009).
- [8] T. Rawling, C.E. Austin, D. Hare, P.A. Doble, H.M. Zareic, A.M. Mc Donagh. *Nano Res.*, **2**, 678 (2009).
- [9] M.K. Sener, A. Gul, M.B. Kocak. *Transition Met. Chem.*, **33**, 867 (2008).
- [10] G. Giovannetti, G. Brocks, J. van den Brink. *Phys. Rev. B*, **77**, 035133 (2008).
- [11] N. Shi, R. Ramprasad. *Phys. Rev. B*, **75**, 155429 (2007).
- [12] B. Brena, Y. Luo, M. Nyberg. *Phys. Rev. B*, **70**, 195214 (2004).
- [13] N. Papageorgiou, Y. Ferro, E. Salomon, A. Allouche, J.M. Layet. *Phys. Rev. B*, **68**, 235105 (2003).
- [14] L. Cao, H.-Z. Chen, L. Zhu, X.-B. Zhang, M. Wang. *Mater. Lett.*, **57**, 4309 (2003).
- [15] K. Suzuki. *Electrical Engineering Japan*, **165**, 1352 (2008).
- [16] Н.С. Воробьев, В.М. Подгаецкий, А.В. Смирнов, С.А. Терещенко, Л.Г. Томилова. *Квант. Электрон.*, **12**, 261 (1999).
- [17] N.A. Davidenko, N.G. Spitsyna, A.S. Lobach, M.O. Breusova, L.G. Tomilova, I.K. Yakushchenko. *Theor. Exper. Chem.*, **42**, 277 (2006).
- [18] P.M. Budd, S.M. Makhseed, B.S. Ghanem, K.J. Msayib, C.E. Tattershall, N.B. Mc Keown. *Mater. Today*, **4**, 40 (2004).
- [19] P. Gattering, H. Rengel, D. Neher, M. Gurka, M. Buck, A.M. van de Craats, J.M. Warman. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3179 (1999).
- [20] V. Ahnen. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **12**, 209 (2008).
- [21] H.L. Anderson. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **12**, 210 (2008).
- [22] S. Banala. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **12**, 458 (2008).
- [23] M. Canlica. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **12**, 477 (2008).
- [24] A. Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, **12**, 1187 (2008).
- [25] A. Yu. Tolbin, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, N.S. Zefirov. *Mendeleev Commun.*, **19**, 78 (2009).
- [26] V.E. Pushkarev, A. Yu. Tolbin, A.V. Ryabova, L.G. Tomilova. *Mendeleev Commun.*, **19**, 24 (2009).
- [27] Е.С. Фролов, В.Е. Минайчев. *Вакуумная техника: справочник* (М., Машиностроение, 1992).
- [28] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *Письма ЖЭТФ*, **85**, 791 (2007).
- [29] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *Изв. вузов. Матер. электрон. техн.*, **1**, 71 (2008).
- [30] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, А.С. Гаврилюк, М.А. Дронов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *Изв. вузов. Матер. электрон. техн.*, **3**, 23 (2008).
- [31] И. Белогорохов. *Оптические и электрические свойства фталоцианиновых полупроводников. Структуры на основе молекулярных комплексов фталоцианинов, содержащих ионы лантанидов в качестве комплексобразователя.* LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG (2010).

- [32] V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shylishov, Yu.V. Tomilova. *Rus. Chem. Bull. Intern. Edition*, **54**, 2087 (2005).
- [33] V. Zhukov, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, N.S. Zefirova. *Rus. Chem. Bull. Intern. Edition*, **54**, 189 (2005).
- [34] R. Rousseau, R. Aroca, M.L. Rodriguez-Mendez. *J. Molecular Structure*, **356**, 49 (1995).

*Редактор Л.В. Беляков*

**Investigation of transport properties in organic semiconductors based on diphthalocyanine and bi-trisphthalocyanine europium complexes with orto-bis(oksomethyl)phenilene spacer and on bisnaphthalocyanine of europium and erbium**

*I.A. Belogorokhov<sup>1</sup>, E.V. Tikhonov<sup>2</sup>, M.A. Dronov<sup>3</sup>, Yu.V. Ryabchikov<sup>4</sup>, N.V. Pashkova<sup>4</sup>, E.I. Kladova<sup>1</sup>, L.I. Belogorokhova<sup>2</sup>, L.G. Tomilova<sup>2</sup>, D.R. Khokhlov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Rare Metals,  
119017 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Moscow State University,  
119991 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Prokhorov General Physics Institute, Russian  
Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

<sup>4</sup> Lebedev Physical Institute, Russian Academy  
of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Transport properties in organic semiconductor structures based on diphthalocyanine and bi-trisphthalocyanine europium complexes with orto-bis(oksomethyl)phenilene spacer and on dinaphthalocyanine of europium and erbium have been studied. Temperature dependencies of electrical conductivity demonstrate the activation behaviour. It is revealed that all dependencies have two temperature region which are characterized with own activation energy. It is shown that in the 97–182°C temperature interval a lanthanide ion plays a dominant role in the conductivity mechanism. Conductivity activation energy for the high temperature region are obtained: 0.85 eV for europium diphthalocyanine with orto-bis(oksomethyl)phenilene spacer; 1.135 eV for europium bi-trisphthalocyanine complex with orto-bis(oksomethyl)phenilene spacer; 0.98 eV for europium dinaphthalocyanine and 1.18 eV for erbium dinaphthalocyanine.