

Известия высших учебных заведений

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

1-08

ВЫГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ISSN 1609-3597
9 771609 359004 >



УДК 621.315.592:538.956:535.4

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМОВ ПЕРЕНОСА НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ АНСАМБЛЯХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ БУТИЛЗАМЕЩЕННОГО ТРИФТАЛОЦИАНИНА, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ ЭРБИЯ

© 2007 г. И. А. Белогорохов, М. Н. Мартышов, Е. В. Тихонов, М. О. Бреусова, В. Е. Пушкарев, П. А. Форш, Л. Г. Томилова, Д. Р. Хохлов
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Исследована температурная зависимость удельной электропроводности органических полупроводниковых структур на основе молекул бутилзамещенного трифталоцианина эрбия (БТЭ), которые используются для создания газовых сенсоров, искусственных органических мембран и органических тонкопленочных транзисторов. Показано, что в БТЭ-структурах влияние сторонних примесей и заряженных лигандов на проводимость сведено к минимуму. Получены спектры пропускания БТЭ-комплексов в среднем ИК-диапазоне длин волн, детальный анализ которых позволил выявить их структурные особенности.

Введение

Фталоцианины — сложные органические молекулы, состоящие из четырех изоиндольных групп, соединенных через sp^2 -гибридизованные атомы азота [1]. Способность этих соединений выдерживать высокие температуры — вплоть до 400 °С на воздухе и до 900 °С в вакууме — делает их перспективным материалом для создания приборов микроэлектроники [2]. Фталоцианины обладают дырочной проводимостью и запрещенной зоной ~2 эВ. Подвижность носителей заряда в них может достигать $10^{-3} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [3].

Свойство изменять цвет при изменении заряда молекулы позволяет использовать фталоцианины в качестве эффективных излучателей и адсорбатов фотонов. В работе [4] показано, что при усложнении молекулярной структуры люминесцентные свойства фталоцианинов значительно изменяются, причем увеличение в молекуле количества лигандов и изменение их ориентации друг относительно друга ведет к появлению новых линий в спектрах поглощения в видимой области спектра [5]. Известно, что самую сложную структуру имеет молекула трифталоцианина, состоящая из трех параллельных друг другу органических лигандов, соединенных двумя ионами комплексообразователя.

В работе [6] показано, что эти органические материалы могут изменять свои электрофизические параметры. При замене 14 периферийных атомов водорода на атомы хлора происходит изменение значения подвижности на два порядка [6], а при адсорбции молекул аммиака фталоцианины, содержащие хлор, увеличивают свою проводимость, в то время как у обычных фталоцианиновых комплексов она при этом уменьшается [6].

В настоящее время известно три класса фталоцианиновых структур, различающихся по сложности своего молекулярного строения. Первый класс — монофталоцианины — представляют собой большую макромолекулу фталоцианина (Pc^-), состоящую из 67 атомов, соединенную четырьмя координационными связями с ионом комплексообразователя (в роли которого выступают атомы или ионы металлов). Второй класс фталоцианиновых структур — бисфталоцианины — являются большой молекулой, в которой ион комплексообразователя находится точно посередине между двумя молекулами фталоцианина, расположенными параллельно друг другу. Третий класс молекул фталоцианина представлен молекулой трифталоцианина — самой сложной, в состав которой входит 201 атом и которая состоит из двух ионов комплексо-

образователя, расположенных между тремя молекулами фталоцианина и параллельных друг другу. Первый класс фталоцианиновых комплексов широко известен как краситель. Но в последнее время интерес к органическим структурам резко возрос вследствие того, что молекулы фталоцианиновых комплексов поглощают кванты света на длине волны 1,5 мкм, что совпадает с максимумом пропускания оптоволоконных систем связи на основе диоксида кремния [7].

Цель работы — анализ электропроводности органических полупроводниковых комплексов на основе молекул трифталоцианина, содержащих ионы эрбия в качестве комплексообразователя.

Экспериментальная часть

Структуры типа бутилзамещенного трифталоцианина эрбия (БТЭ) были синтезированы в кипящем спирте из свободных лигандов [8]. Синтезированные молекулы фталоцианиновых комплексов эрбия наносили на подложки кремния методом жидкокапельной адсорбции. Полученные пленки имели толщину 8 мкм. Толщину исследуемых образцов контролировали с помощью оптического микроскопа.

Измерения проводимости на постоянном токе осуществляли с помощью двух серебряных контактов, напыленных на пленку фталоцианиновых комплексов, с расстоянием между контактами, много меньшим ширины контакта. Чтобы исключить возможность влияния контактов на измеряемые значения тока и сопротивления, наносили несколько контактов с разным расстоянием друг от друга. Для измерения температурной зависимости электропроводности образцы фталоцианиновых комплексов, нанесенные на подложку кремния, помещали в вакуумный криостат. В ходе эксперимента температуру образцов изменяли от 22 до 200 °С. Силу тока измеряли пикоамперметром Keithley-6487.

Для регистрации спектров пропускания использовали Фурье-спектрометр IFS 113v фирмы Bruker. Разрешение по волновым числам составляло 2 см^{-1} .

Результаты и обсуждение

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых образцов регистрировали при изменении напряжения от -10 до 10 В , ВАХ оставались линейными во всем температурном диапазоне. Значение удельной электропроводности σ фталоцианиновых комплексов эрбия, измеренное в вакууме при остаточном давлении $P = 10^{-2} \text{ Па}$, составило $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. При атмосферном давлении значение σ увеличивалось на порядок ($\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в то

время как у полупроводниковых структур типа монофталоцианина различие в значениях электропроводности, измеряемой в вакууме и в окружающей атмосфере, может достигать трех порядков [6]. Наблюдаемое различие в значениях проводимости в вакууме и воздушной атмосфере можно объяснить наличием активных молекул кислорода (O_2^-) и гидроксигрупп (OH^-), входящих в состав воды. При контакте поверхности образца с окружающей его атмосферой происходит адсорбция этих соединений с образованием донорных или акцепторных поверхностных состояний. Наличие координационных взаимодействий в молекулярной структуре фталоцианинов позволяет предположить, что происходит физическая адсорбция отрицательно заряженных гидроксигрупп молекул воды на поверхности полупроводника, внося при этом искажения в электронный спектр молекулы. Атомы кислорода могут встраиваться в структуру молекулы, замещая при этом водород в периферийных группах молекул.

Характерная температурная зависимость удельной электропроводности фталоцианиновых пленок представлена на рис. 1. Удельная электропроводность активационно зависит от температуры, причем энергия активации E_a , вычисленная из соотношения $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, составляет 0,12 эВ.

Известно, что в структурах монофталоцианина величина запрещенной зоны может достигать 1—2 эВ [2]. В работе [5] было показано, что в сложных структурах бисфталоцианина значение 1 эВ соответствует электронному переходу из высшей заполненной молекулярной орбитали на низшую незаполненную орбиталь. В работе [9] представлены похожие по порядку величины значения энергий активации носителей заряда, полученные из исследований α -фотометрических свойств. Согласно работе [9], в структурах типа монофталоцианина меди энергии активации носителей заряда могут составлять $(58-65) \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$. Оценку значений энергии равновесных носителей заряда проводили по зависимостям квантовой

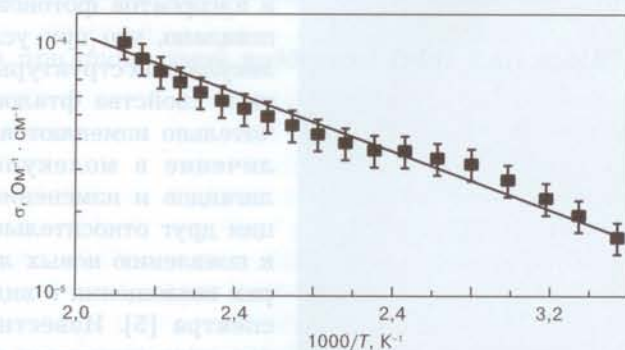


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности образца бутилзамещенного трифталоцианина, содержащего ионы эрбия в качестве комплексообразователя. Точки — эксперимент; прямая — линейная аппроксимация

эффективности, определяющей вероятность возникновения носителя заряда при поглощении кванта света, от энергии падающих на образец фотонов. Было получено, что в области 1,4—1,6 эВ зависимость квантовой эффективности от энергии фотонов имеет экспоненциальный характер. Указанное значение энергии активации носителей заряда характерно для фталоцианиновых полупроводниковых структур 1-го класса. Авторы работы [9] высказали гипотезу, что это значение регламентируется величиной флуктуаций электростатического потенциала, возникающих в образцах из-за наличия заряженных ионов O_2^- и Pc^- . Однако в работе [8] было сообщено, что синтезированные молекулы трифталоцианина в своем основном состоянии являются нейтральными, а полученная из температурных зависимостей удельной электропроводности (см. рис. 1) энергия активации больше значений, указанных в работе [9]. Различие энергии активации у структур моно- и трифталоцианина обусловлено наличием большего числа координационных взаимодействий заряженных ионов органических лигандов Pc^- друг с другом и с ионами комплексообразователя. Расположение ионов и молекул в трифталоцианине позволяет органическому лиганду Pc^- взаимодействовать сразу с двумя ионами эрбия, что влечет за собой возможность возникновения новых энергетических состояний.

В работе [10] было высказано предположение, что структуры на основе БТЭ-комплексов могут обладать собственной проводимостью вследствие наличия многоцентровых связей, характеризующихся делокализацией π -электронов и проявлением коллективного электронного взаимодействия по системе сопряжения [10]. Делокализация электронов сопровождается выигрышем энергии, называемой энергией сопряжения. Это приводит, в частности, к уменьшению энергетической щели между основным и низшим возбужденными состояниями π -электронов по мере увеличения числа сопряженных связей в молекуле.

Особенности проводимости исследуемых образцов традиционно пытаются объяснить в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, когда проводимость обеспечивается главным образом перескоками электронов между состояниями с разной энергией, причем дефицит энергии покрывается за счет энергии тепловых колебаний атомов. Применение именно этого подхода стало общепринятым вследствие того, что органические полупроводники по своей структуре ближе к неупорядоченным материалам, в которых использование зонной модели становится затруднительным.

Присутствие нескольких типов заряженных ионов могло обусловить включение различных механизмов проводимости при изменении температуры. Это соответствовало бы появлению не-

скольких участков с разными значениями энергии активации. Однако экспериментально этого не наблюдается (см. рис. 1). Наличие трех органических лигандов, расположенных в разных плоскостях параллельно друг другу, позволяет сделать предположение, что в БТЭ-комплексах возможно наличие дальнего порядка и, как следствие, появление энергетических зон. В этом случае немалый вклад в проводимость БТЭ-комплексов должен вносить ион комплексообразователя, чьи энергетические состояния могут образовывать аналог примесного состояния в запрещенной зоне полупроводника. Следовательно, можно высказать предположение, что сэндвичеобразные структуры органических полупроводников типа БТЭ-комплексов представляют собой новый тип органических полупроводников — координационный [10].

Зависимость удельной проводимости от обратной температуры и полученное значение энергии активации доказывают, что в механизме переноса заряда участвуют энергетические состояния, образующиеся в результате координационного взаимодействия ионов эрбия с органическим лигандом. Взаимодействие фталоцианинового лиганда с ионом комплексообразователя должно приводить к изменению положения спектральных линий в инфракрасном (ИК) диапазоне. С этой целью были исследованы структурные особенности полупроводниковых комплексов методом ИК-спектроскопии в диапазоне волновых чисел от 600 до 4000 cm^{-1} .

Валентные колебания углерод-водородных связей $C-H_n$ (где $n = 2, 3$) проявляются в интервале 3000—2800 cm^{-1} (рис. 2, а), при этом наблюдаются четыре полосы поглощения, среди которых можно выделить две симметричные моды на 2852 и 2928 cm^{-1} и две антисимметричные на 2869 и 2962 cm^{-1} [11].

Линии поглощения на 1463, 1453 и 1383 cm^{-1} соответствуют антисимметричной и симметричной модам колебаний структурных углерод-водородных групп (рис. 2, б) [12]. Валентные колебания бензольных колец проявляются на 1734, 1644, 1540, 1568 и 1596 cm^{-1} [11]. На 1508 cm^{-1} наблюдается линия поглощения, соответствующая колебаниям пиррольного кольца и sp^2 -гибридизованным атомам азота ($=N=$) (рис. 2, б). Следует отметить, что в планарных структурах типа монофталоцианина положение указанной линии смещено в сторону меньших волновых чисел [12].

Пиррольное кольцо имеет еще несколько полос поглощения: на 1321, 1342 и 997—1009 cm^{-1} соответственно (см. рис. 2, в) [12]. Линия поглощения на 1126 cm^{-1} характерна для внеплоскостных колебаний пиррольного кольца (см. рис. 2, в) [13]. В спектральном диапазоне 1023—1200 cm^{-1} наблюдается восемь линий поглощения, отвечающих валентным колебаниям $C-N$ [12]. Соединения $C-N$ имеют также линии поглощения в райо-

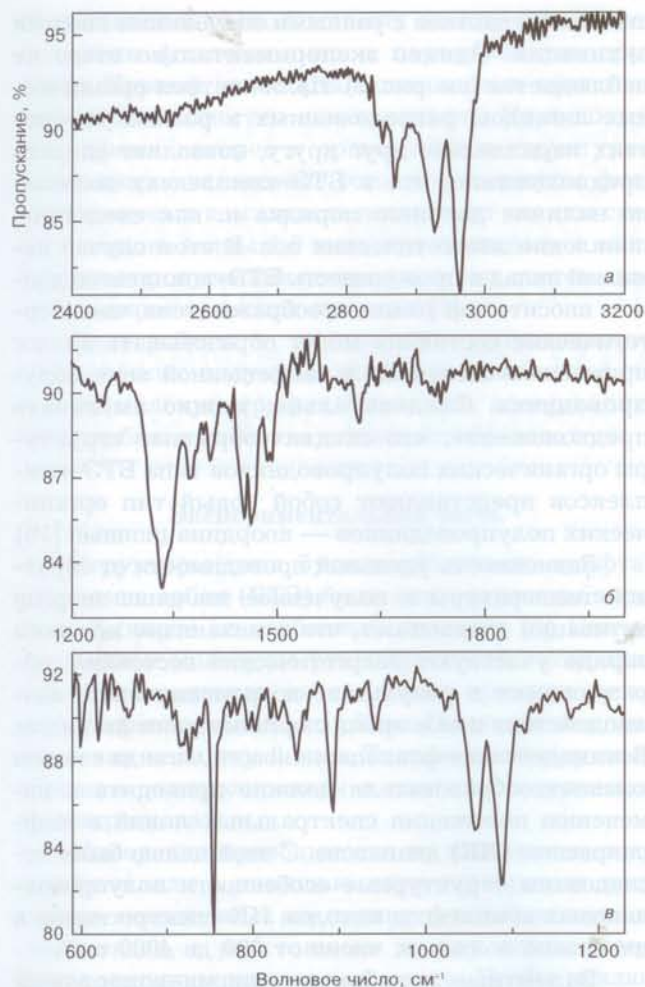


Рис. 2. Спектры пропускания бутилзамещенного трифталоцианина, содержащего ионы эрбия, в различных областях волновых чисел: а — 2400–3200 см^{-1} ; б — 1200–2400; в — 590–1200

не 611, 642 и 744 см^{-1} , что характерно для мостиковых связей [14]. Изоиндольная группа проявляет свои вибранные свойства в виде линий поглощения на частотах 1458, 890 и 1399 см^{-1} (см. рис. 2, б и в) [15]. Линия поглощения в области 1111 см^{-1} отвечает объединенным колебаниям молекул изоиндола и связей —С—Н [15]. Лигандам фталоцианина соответствуют линии на частотах 682, 675, 654, 619 и 580 см^{-1} , свойственные внеплоскостным колебаниям макромолекулы [12–15]. Указанные спектральные линии смещены в сторону меньших волновых чисел [12–15].

Проведенный анализ спектральных зависимостей оптических параметров исследуемых образцов позволил установить, что при усложнении молекулярной структуры образцов происходит сдвиг энергетического положения колебательных и вращательных уровней. Изменение положения спектральных линий позволяет судить о том, что при усложнении молекулярной структуры происходит изменение характера взаимодействия фталоцианинового лиганда с ионом комплексообразователя.

Заключение

Проведены исследования, направленные на выявление взаимосвязи структурных особенностей, оптических свойств в ИК-диапазоне спектра и температурных зависимостей сопротивления органических полупроводниковых комплексов на основе молекул трифталоцианина, содержащих ионы эрбия в качестве комплексообразователя.

Получены и проанализированы температурные зависимости сопротивления указанных органических полупроводниковых соединений. Показано, что энергия активации в исследуемых структурах составила 0,12 эВ. Установлено, что в случае сэндвичеобразных структур типа трифталоцианина влияние сторонних примесей и заряженных лигандов Pc^{-1} сведено к минимуму.

Проведена детальная расшифровка спектров пропускания в среднем ИК-диапазоне длин волн и получена полная информация о вибранных свойствах основных структурных групп, входящих в состав новых органических полупроводниковых комплексов. Показано, что присутствует смещение в полосах поглощения, соответствующих колебаниям основных молекулярных групп, входящих в состав молекулы фталоцианина: 1508 см^{-1} — пиррольное кольцо; 682, 675, 654, 619 и 580 см^{-1} — внеплоскостные колебания фталоцианинового кольца. Смещение спектрального положения указанных полос поглощения объяснено тем, что в БТИ-комплексах возникают дополнительные координационные взаимодействия, изменяющие энергетический спектр молекулы и, как следствие, увеличивающие ее проводимость.

Библиографический список

1. Симон Ж., Андре Ж.—Ж. Молекулярные полупроводники. — М.: Мир, 1988.
2. Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. — М.: Мир, 1985.
3. Зиминов А. В., Рамчи С. М., Теруков Е. И. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. № 10. С. 1161–1166.
4. Кузин Е. Е., Пахомов Г. Л., Мурель А. В. // Тр. Научной конф. по радиофизике. — Н. Новгород: ННГУ, 2005. — С. 368.
5. Rousseau R., Aroca R., Rodriguez-Mendez M. L. // J. of Molecular Structure. 1995. V. 356. P. 49–62.
6. Заканов В. Р., Леонов Е. С. // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. III Междунар. конф. 2003. С. 212.
7. Pushkarev V. E., Breusova M. O., Shulishov E. V., Tomilov Yu. V. // Russ. Chem. Bull. Internat. Ed. 54. 2005. V. 9. P. 2087–2093.
8. Казанский А. Г., Теруков Е. И., Зиминов А. В., и др. // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 31. № 18. С. 37–43.
9. Bao M., Wang R., Rintoul L. et al. // Vibrational Spectroscopy. 2006. V. 40. P. 47–54.
10. Su W., Bao M., Jiang J. // Ibid. 2005. V. 39. P. 186–190.
11. Lu F., Cui J., Yan X. // Spectrochimica Acta. Pt. A. 2006. V. 63. P. 550.
12. Bao M., Bian Y., Rintoul L. et al. // Vibrational Spectroscopy. 2004. V. 34. P. 283–291.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-02-18555 и 05-03-33202).