

Internet Electronic Journal*

Nanociencia et Moletrónica

Junio 2012, Vol. 10, N°1, pp. 1797-1808

Estudios sobre conducción eléctrica en películas delgadas de ftalocianinas metálicas (MPcs)

Arturo Sosa-Sánchez*, José L. Sosa-Sánchez*, Luis A. Ortega-Jiménez*, F. Flores Gracia*, J. Elías Jiménez-Salgado**, Jaret Castaneyra- Riaño**, Moisés Fuentes Rodríguez ***

* Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

** Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

*** Posgrado en Ciencias Ambientales, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**
e-mail: asosa56@yahoo.com.mx

recibido: 16.05.12

revisado: 22.06.12

publicado: 31.07.12

Citation of the article:

Arturo Sosa-Sánchez, José L. Sosa-Sánchez, Luis A. Ortega-Jiménez, F. Flores Gracia, J. Elías Jiménez-Salgado, Jaret Castaneyra- Riaño, Moisés Fuentes Rodríguez, Estudios sobre conducción eléctrica en películas delgadas de ftalocianinas metálicas (MPcs), Int. Electron J. Nanoc. Moletrón, 2012, Vol. 10, N°1, pp 1797-1808

Copyright © BUAP 2012

<http://www.revista-nanociencia.ece.buap.mx>

Estudios sobre conducción eléctrica en películas delgadas de ftalocianinas metálicas (MPcs)

Arturo Sosa-Sánchez*, José L. Sosa-Sánchez*, Luis A. Ortega-Jiménez*, F. Flores Gracia*, J. Elías Jiménez-Salgado**, Jaret Castaneyra- Riaño**, Moisés Fuentes Rodríguez ***

* Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

** Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

*** Posgrado en Ciencias Ambientales, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Puebla, **México**
e-mail: asosa56@yahoo.com.mx

recibido: 16.05.12

revisado: 22.06.12

publicado: 31.07.12

Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón., 2012, Vol.10, N° 1, pp 1797-1808

Abstract

Se ha investigado la conducción eléctrica en películas delgadas de ftalocianinas metálicas (MPcs) como las ftalocianinas de cobre y germanio evaporadas a alto vacío. Estas muestras presentan excitación de portadores via mecanismos de campo-bajo en graficas $\log J$ vs $\square V^{1/2}$ y densidad de corriente vs voltaje (J-V) a bajos y altos voltajes respectivamente por lo que se llega a la conclusión siguiente: Los procesos de conducción eléctrica que se presentan en estas ftalocianinas son óhmicos, emisiones Schottky y Poole-Frenkel.

Palabras clave: Ftalocianina de cobre (CuPc), Ftalocianina de germanio, conducción, emisiones Schottky y Poole-Frenkel.

1. Introduction

Las ftalocianinas metálicas (MPcs) son compuestos orgánicos que tienen una amplia versatilidad en aplicaciones tecnológicas, dentro de las que se destaca su uso en dispositivos electrónicos y en la terapia fotodinámica del cáncer. Presentan propiedades como: un color intenso, actividad redox, tienen gran estabilidad química, son estables a temperaturas altas (más de 300 °C en vacío), en su mayoría carecen de toxicidad y son sensibles a la presión y a la luz por lo que pueden ser usadas en la fabricación de dispositivos semiconductores. También presentan actividad óptica como la electroluminiscencia [1, 2, 3].

Estas pueden ser depositadas en forma de películas delgadas a alto vacío. Se observa que estas transportan carga rápidamente a lo largo de las columnas debido a una movilidad extremadamente alta de huecos dentro de la columna ($1.7 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{V s}$).

Existen trabajos reportados donde las MPcs también han sido usadas como sensores ópticos y de presión.

Los detectores de gas basados en algunas películas de ftalocianinas diferentes han sido desarrollados. Aunque el uso de las ftalocianinas para la detección de gases es bien apreciado, los procesos básicos de conducción eléctrica observados en esos materiales, dependen de varios factores como son el tipo de las especies de ftalocianinas, la fase de los cristales que comprenden las películas, el espesor de las películas y el material de los electrodos.

Entre los tipos de conductividad que se observan en las Pcs, está la corriente limitada por la carga espacial (SCLC), efectos a campo-bajo como los efectos Schottky y Poole-Frenkel y las conductividades de tipo de saltos, tuneleo y tipo diodo [4, 5]. En el caso del comportamiento a campo bajo la emisión de Schottky se identificó a voltajes más bajos y tiene una altura de barrera de 1 eV.

La emisión Poole-Frenkel se identificó a voltajes más altos [4, 5]. En las medidas efectuadas en el presente trabajo, estas se han hecho para investigar los mecanismos de la conducción en las ftalocianinas.

2. Parte Experimental

Las MPcs usadas en este estudio se prepararon por la técnica no convencional de microondas en atmósfera inerte (nitrógeno) usando simplemente ftalonitrilo y sales metálicas como CuCl_2 y GeCl_4 para las metalo-ftalocianinas (MPcs) [6]. La caracterización óptica de estas Pcs fue hecha por las técnicas de UV-Vis e IR y masas.

Las películas de las MPcs de cobre y germanio se depositaron en sustratos de silicio tipo p, orientación (100), dopadas con boro y de resistividad de $40 \Omega \cdot \text{cm}$. Usamos estas ftalocianinas

para observar si existen cambios en la conductividad debido al cambio en la estructura por agregación de un átomo central y por el tamaño de este así como las características que este presenta, además de buscar la compatibilidad con los materiales electrónicos convencionales.

Los substratos fueron limpiados por métodos convencionales (RCA I y II) y las Pcs fueron depositados por sublimación con un equipo Edwards Auto 306 en vacío a 2.0×10^{-5} torrs. Los espesores de las películas fueron en el intervalo de 350 a 450 nm y estos fueron medidos con un equipo Tencor Instruments Alfa Step 200.

Se depositaron por evaporación electrodos redondos de Al con espesor de 1 μm y áreas diferentes.

Las medidas eléctricas se realizaron a temperatura ambiente. Se hicieron medidas de corriente-voltaje usando un electrómetro programable Keithley 617. Todas las muestras se pusieron en la oscuridad para eliminar efectos fotoeléctricos. Se hicieron medidas de Capacitancia-voltaje con un equipo de Materials Development Corporation (MDC) que tiene un electrómetro programable Keithley 617 y un capacitómetro BONTON 7200.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización óptica

La caracterización de los compuestos obtenidos fue realizada utilizando las

espectroscopias de infrarrojo (IR) y ultravioleta-visible (UV-Vis) además de masas. Para el caso de las ftalocianinas metálicas, los resultados de las espectroscopias, afortunadamente, son inequívocos y nos proporcionan la

identidad de estos compuestos, así como del grado de pureza de los mismos.

En la espectroscopia UV-Vis el espectro de las MPcs muestran absorciones en la región entre 600-700 nm. En la figura 1 se muestra el espectro para la ftalocianina de cobre (CuPc) donde se muestran tres bandas principales, la banda 658 asignada a la banda Q, la absorción en la región en 592nm asignada a sobretono y la absorción a 326 correspondiente a la banda B.

En la figura 2 se muestra el espectro para la ftalocianina de germanio (GePcCl₂) donde se muestran las bandas 692 asignada a la banda Q, la absorción en la región en 622 nm asignada al sobretono.

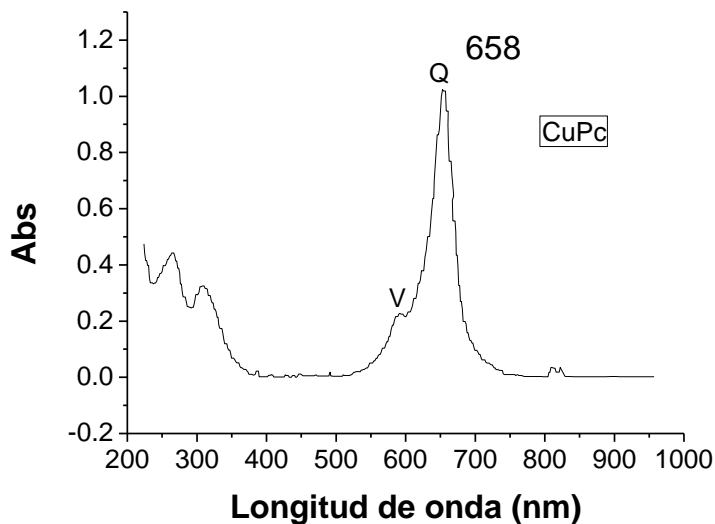


Fig.1 . Espectro de UV-vis de la ftalocianina cobre (CuPc), el cuál muestra los picos característicos a las λ s de 592 y 658 nm.

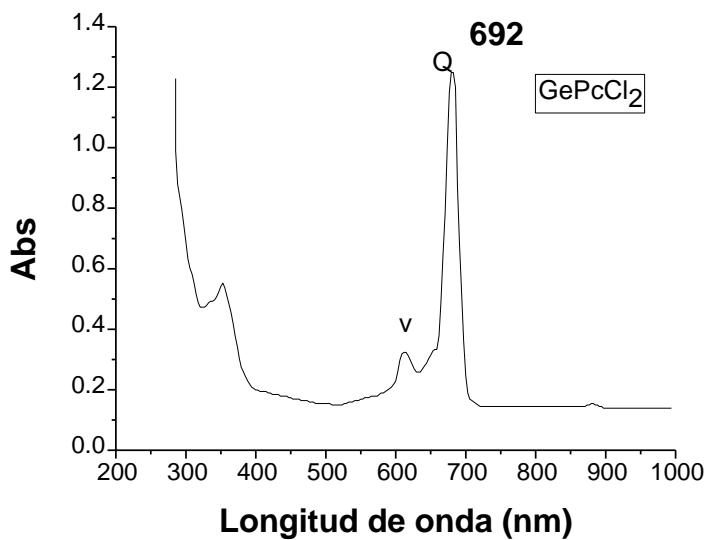


Fig.2 . Espectro de UV-vis de la ftalocianina germanio (GePcCl₂), el cuál muestra los picos característicos a las λ s de 622 y 692 nm.

Los espectros de IR de las PCs

Estos espectros exhiben bandas características de las absorciones del macrociclo de la ftalocianina; vibración C-H bending entre 734-737 cm^{-1} ; vibración C-H fuera del plano entre 1150-1190 cm^{-1} ; vibraciones por alargamiento del grupo C=C entre 1600-1620 cm^{-1} ; así como las bandas debidas a la a la vibración metal-nitrógeno para las metalo-ftalocianinas que aparecen en la región del IR lejano ($400\text{-}30\text{ cm}^{-1}$). Estos espectros se observan en las figuras 3 y 4 respectivamente.

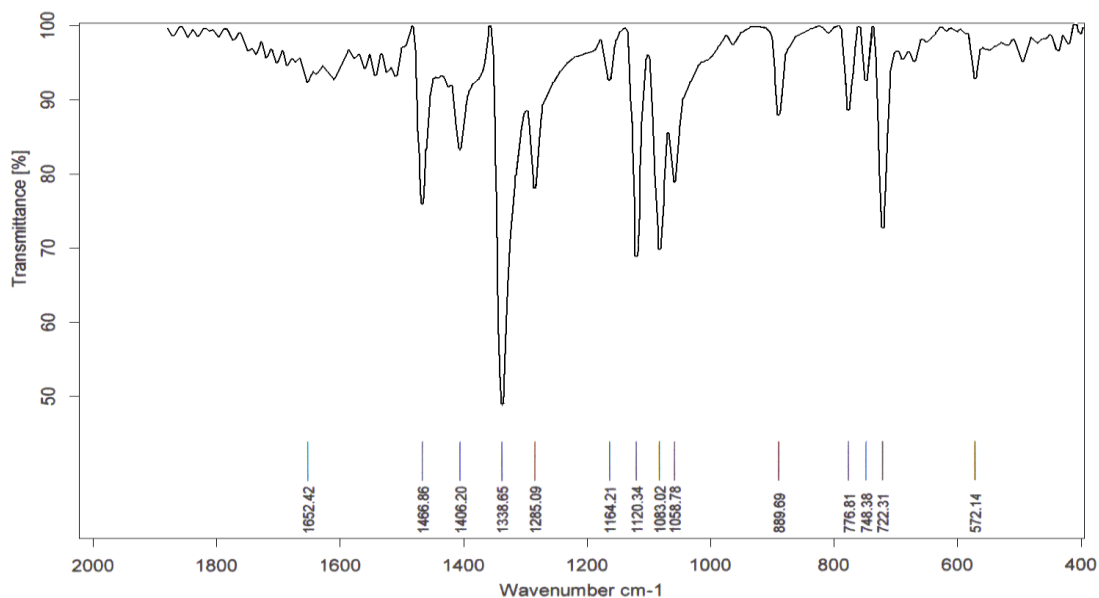


Fig. 3. Espectro de IR de la ftalocianina metálica, aquí se observa el pico característico de la ftalocianina cobre (CuPc) el cual se observa en la λ de 889 cm^{-1} .

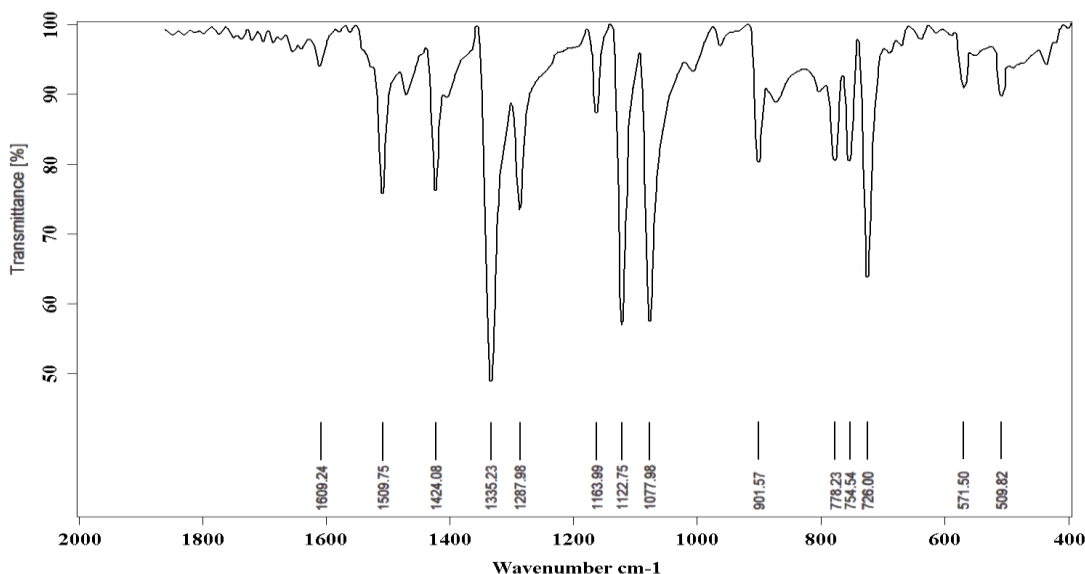


Fig. 4. Espectro de IR de la ftalocianina metálica, aquí se observa el pico característico de la ftalocianina de germanio (GePcCl₂) el cual se observa en la λ de 901 cm⁻¹.

La espectrometría de masas muestra que el ion molecular de la ftalocianina de cobre (CuPc) (fig. 5) que aparece en 575-576 m/z con una intensidad relativa de 4 % y corresponde a la masa total del mismo compuesto ver fig 5.

Posteriormente se observa que se fragmenta la molécula con pérdida de dos grupos *nitrilo* y el átomo de cobre observándose una señal en 460 m/z, además en una secuencia se obtiene una señal correspondiente a la masa del ion molecular de la especie ftalonitrilo en 144 - 146 m/z, con una intensidad relativa del 100%.

Se observan algunas otras señales de rupturas como la señal a 408 m/z que equivale a una ruptura de 4 nitrógenos y 4 carbonos, así como señales a 76 m/z correspondientes a un ion de un anillo bencénico con 4 hidrógenos (ver espectro de masas).

Para la ftalocianina de germanio (GePcCl₂) el ion molecular se muestra en 655-656 m/z con una intensidad relativa de 3 % y corresponde a la masa total del mismo compuesto ver fig. 6.

Posteriormente se observa que se fragmenta la molécula con pérdida de dos grupos *nitrilo* y el átomo de cobre observándose una señal en 460 m/z, además en una secuencia se obtiene una señal correspondiente a la masa del ion molecular de la especie ftalonitrilo en 144 - 146 m/z, con una intensidad relativa del 100%.

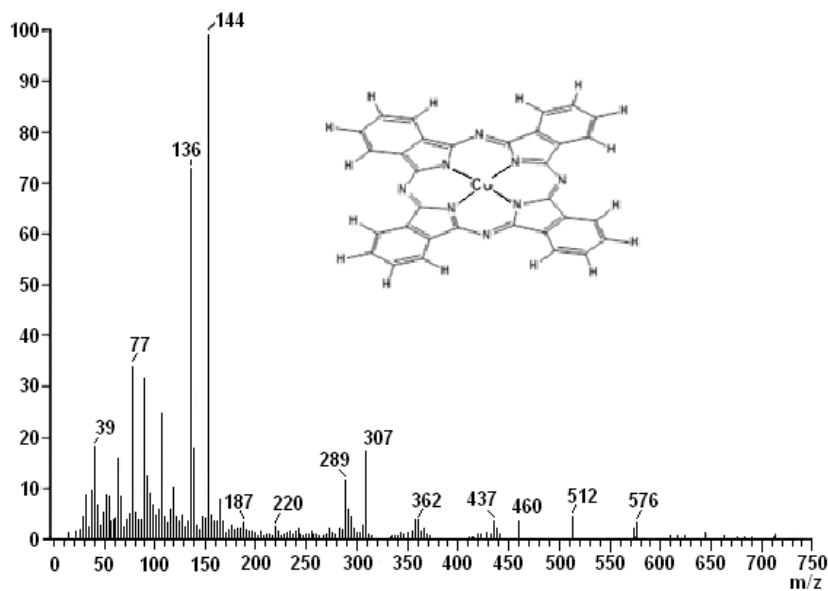


Fig. 5. Espectro de masas de la ftalocianina de cobre (CuPc) muestra el ion molecular que aparece en 575-576 m/z con una intensidad relativa de 4 %.

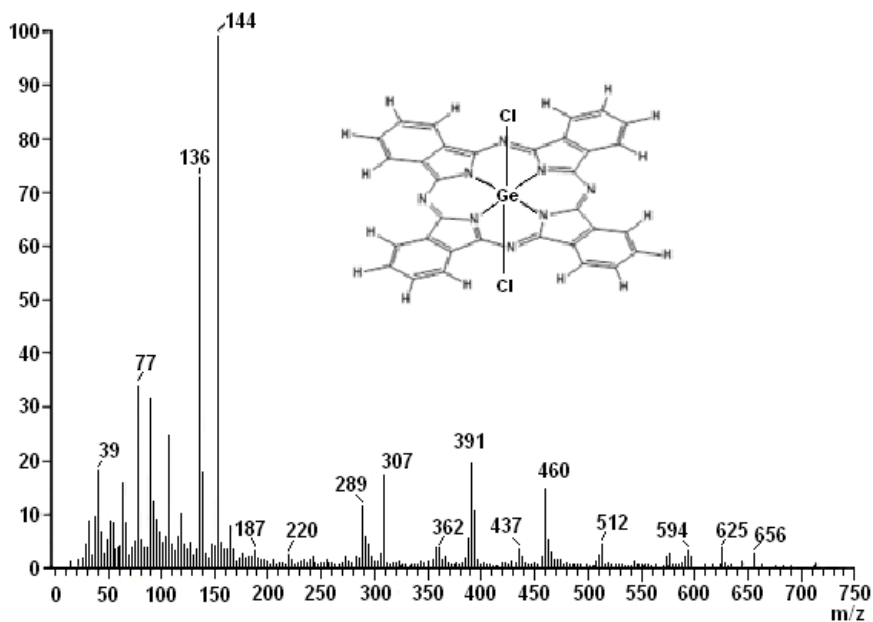


Fig. 6. Espectro de masas de la ftalocianina de germanio (GePcCl₂) muestra el ion molecular que aparece en 655-656 m/z con una intensidad relativa de 3 %.

3.2. Conducción

En la caracterización eléctrica de las películas de Pcs, nuestro principal objetivo es el determinar si se introduce carga eléctrica al macrociclo de la Pc debido al tipo de átomos metálicos introducidos. La Fig. 7 muestra un grafico de la dependencia de densidad de corriente J en el voltaje aplicado V para polaridades directas. Los resultados para polaridades inversas son similares.

En polarización directa para la película de ftalocianina de germanio (GePcCl_2) la densidad de corriente aumenta muy despacio o se mantiene casi constante con el voltaje hasta un valor de 5 V aproximadamente incrementándose rápidamente a partir de dicho valor, para la película de ftalocianina de cobre la densidad de corriente se mantiene casi constante hasta un valor de 8 V aproximadamente empezando a incrementarse lentamente y a partir de 14 V se incrementa más rápidamente. La región de voltaje más baja puede tratarse como ohmica, cuando las pendientes sean cero, pero si tenemos una pendiente con valor diferente de cero la región deja de ser ohmica.

Los resultados se analizaron por consiguiente en términos de los dos mecanismos de campo-bajo para los cuales tenemos las expresiones de densidad de corriente contra voltaje

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_S}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\beta_S V^{\frac{1}{2}}}{kTd^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (1)$$

para el efecto Schottky y por

$$J = J_0 \exp\left[\frac{\beta_{PF} V^{\frac{1}{2}}}{kTd^{\frac{1}{2}}}\right] \quad (2)$$

para el efecto de Poole-Frenkel. En estas expresiones $A = 1.2 \times 10^6 \text{ A m}^{-2}$ que es la constante de Richardson, T la temperatura absoluta, β_S la altura de la barrera Schottky en la interfase de inyección del electrodo, k la constante de Boltzmann, d el espesor de la película y $J_0 = \sigma_0 F$ que es la densidad de corriente a campo-bajo.

β_S y β_{PF} son los coeficientes el Schottky y Poole-Frenkel a campo-bajo respectivamente que están relacionados por

$$2\beta_S = \beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

donde e es la carga eléctrica, ϵ_r la permitividad relativa del material y ϵ_0 la permitividad en el vacío.

Donde ϵ_r de la $\text{GePcCl}_2 = 2.94 \times 10^{-11} \text{ F m}^{-1}$ y ϵ_r de la $\text{CuPc} = 3.08 \times 10^{-11} \text{ F m}^{-1}$, los valores teóricos de estos coeficientes son $\beta_{\text{PFGePc}} = 4.09 \times 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ y $\beta_{\text{SPc(lib)}} = 2.04 \times 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ para la GePcCl_2 , $\beta_{\text{PFCuPc}} = 4.18 \times 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ y $\beta_{\text{SCuPc}} = 2.09 \times 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ para la CuPc y. En principio, los procesos pueden ser distinguidos determinando la medida del valor de β de una grafica de $\ln J$ contra $V^{1/2}$.

La figura. 8 muestra la dependencia de $\ln J$ en $V^{1/2}$ para las características de polarización directa de las películas de las GePc y CuPc . En todas se presentan dos regiones lineales. Valores de β (Schottky y Poole-Frenkel) calculadas en la sección de bajo voltaje de cada gráfica son $1.74 \times 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ para la GePcCl_2 . y $1.94 \times 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ para la CuPc . Previamente en algunos trabajos se han interpretado datos en términos de bajo-voltaje de una región de agotamiento Schottky de espesor d_s , mientras suponemos el valor teórico de β_s en la Eqn. (1) [10,]. puede mostrarse que el espesor de región de agotamiento se da entonces por

$$d_s = \left(\frac{\beta_s}{\beta} \right) d \quad (4)$$

donde β_s y β son los valores teóricos y medidos del coeficiente Schottky a campo-bajo respectivamente y d es el espesor de la película.

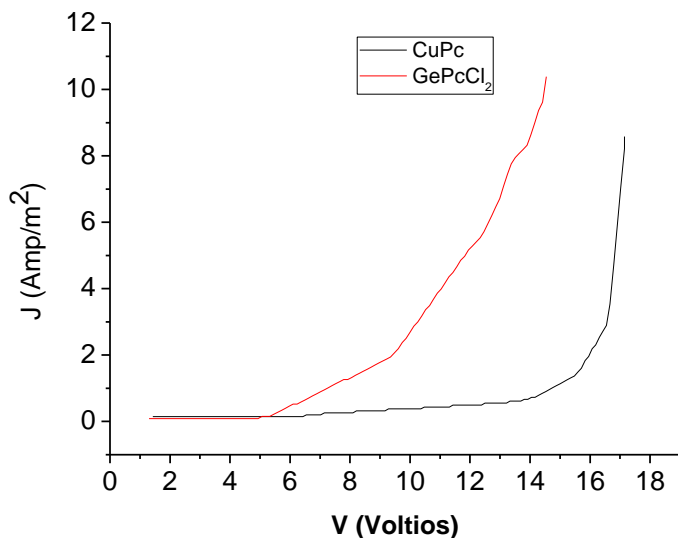


Fig. 7. En esta gráfica se muestra la conducción más rápida en la GePcCl_2 con respecto a la CuPc .

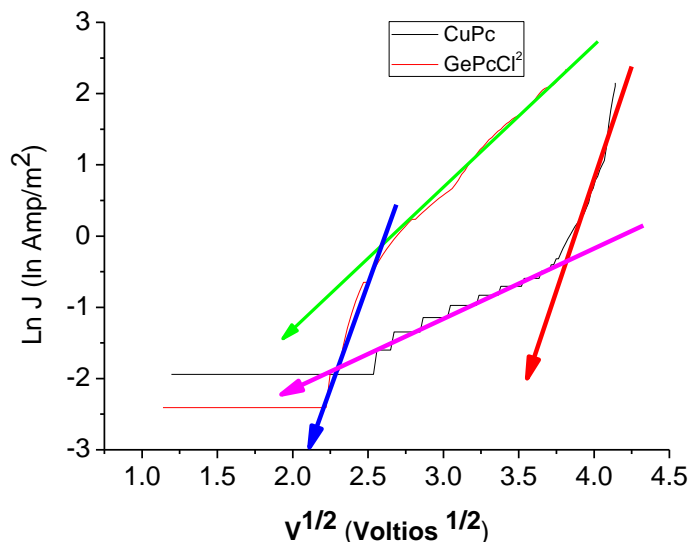


Fig. 8. En esta gráfica se muestran dos regiones lineales con valores de β (Schottky y Poole-Frenkel) tanto para la GePcCl_2 como con la CuPc .

4. Conclusiones

4. 1. La obtención de las ftalocianinas de germanio (GePcCl_2) y de cobre (CuPc) se llevo a por el método de microondas como se comprueba con los análisis de UV- vis, Infrarrojo y masas.

4. 2. Las propiedades eléctricas en las películas delgadas que se fabricaron evaporando las CuPc y GePcCl_2 sobre sustratos de silicio tipo n a las que se les colocaron electrodos de Al se estudiaron. Las muestras evidenciaron comportamiento a campo-bajo para ambas polaridades, en la curva característica J-V en la cuál se muestran dos regiones en cada caso.

En la región de menor voltaje el comportamiento se interpretó como emisión Schottky. Esta interpretación es consistente con trabajos anteriores en las Pcs. En la región de voltaje más alta se observa conductividad del tipo Poole-Frenkel.

4. 3. La película delgada de la GePcCl_2 como se observa en las gráficas presenta una conducción mayor a voltajes más bajos que la película delgada de CuPc , esto puede deberse a que haya mayor separación entre las moléculas de ftalocianina, ya que el átomo central con características metálicas, es más grande el cobre que el germanio, además de que el de germanio tiene unido a el dos átomos de cloro que son electroattractores, y el cobre no.

4. 4. Las películas de ftalocianina muestran una mejor conducción cuando se exponen a la luz que cuando están sin luz. La razón de esto puede ser que la luz aumenta la energía de los electrones y provoca que estos se muevan en los enlaces pi (π) de unas moléculas a otras cuando se les aplican voltajes.

Además en las curvas capacitancia voltaje para los dos tipos de ftalocianinas, cuando se les aplica por primera vez voltaje se observa una curva típica de un capacitor, pero al aplicarle voltaje varias veces sufre un ligero cambio cuando se pasa de inversión a acumulación.

Referencias

- [1]- N. B. Mckeown, "Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function" , Cambridge University Press, 1998.
- [2]- A. B. P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1965, 7, 27
- [3] F. M. Moser and A. L. Thomas, "The Phthalocyanines", vols. I and II, CRC Press , Boca Raton Fl. 1983.
- [4] Bradley, R.S., Grace, J.D. and Munro, Electrical conductivity of phthalocyanine and copper phthalocyanine under high pressure. D.C. (1962). Transactions of the Faraday Society, 58, 776-83.
- [5] R. D. Gould and T. S. Shafai. Conduction in lead phthalocyanine thin films with aluminium electrodes. Superficies y Vacío 9, 226-229, Diciembre 1999.
- [6] José L. Sosa Sánchez, Alberto Galindo, Dino Gnecco, Sylvain Bernes, George R. Fern, Jack Silver, Arturo Sosa-Sánchez and Raúl G. Enriquez. Synthesis and characterization of a new (phthalocyaninato)bis(carboxilate) silicon(IV) compound with increased solubility. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines 2002, 6, 198-202.