

Исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик гибридных органических материалов на основе цинковых комплексов*А. С. Тютюник, В. С. Гурченко, А. С. Мазинов*

Проведен анализ вольт-амперных характеристик в температурном диапазоне гибридного органического материала $C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$ с целью определения перспектив использования этого соединения в качестве полупроводникового материала. Измерения выполнены в диапазоне температур 270–330 К. Проведён электрохимический анализ исследуемого координационного соединения, рассчитаны энергии уровней НОМО и ЛУМО. Описана методика получения, микроскопия, а также методика измерения температурных зависимостей электрических свойств полученных тонких пленок. Рассчитан ряд фундаментальных величин плёнок данного координационного соединения: энергия активации $\sim 0,88$ эВ и подвижность носителей заряда $\sim 1,47 \times 10^{-11}$ см² В⁻¹ с⁻¹.

Ключевые слова: энергия активации, подвижность носителей заряда, механизм проводимости, эмиссия Шоттки, цинковый комплекс.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-5-81-87

Введение

Органические молекулы и координационные соединения на их основе вызвали большой интерес за последние десятилетия, причем, во многом благодаря их потенциальному применению в оптических и оптоэлектронных устройствах, например, таких как светоизлучающие диоды, лазеры и т. д. [1–4]. Среди широкого спектра различных классов люминесцентных материалов гибридные металлоорганические соединения на основе комплексов цинка (II) с органическими лигандами, содержащие азометиновую связь C = N, представляют особый интерес из-за их доступности, низкой стоимости изготовления и

малой токсичности [5, 6]. Гибридные органические комплексы Zn (II) на основании Шиффа, N,н-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4-формилимино–2-пиразолин-5-олат)цинк – PMFP ($C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$), синтезированные на основе органического лиганда N,н-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4-формилимино–2-пиразолин-5-олат), зарекомендовали себя как материалы, обладающие сильными фотолуминесцентными свойствами с высокой яркостью ~ 1000 кд/м² [7].

Тем не менее, работы по исследованию электрофизических свойств PMFP в литературе встречаются крайне редко. Учитывая все вышесказанное, целью данной работы является исследование температурных зависимостей вольт-амперных характеристик новых цинковых комплексов с перспективой использования этих соединений в качестве полупроводниковых материалов в различных приложениях.

Методика проведения эксперимента, синтез и осаждение гибридных плёнок

Синтез координационного соединения осуществлялся по методике, аналогичной примененной в работах [8, 9], а именно, 1,2-

Тютюник Андрей Сергеевич, м.н.с.
Гурченко Владимир Сергеевич, аспирант.
Мазинов Алим Сеит-Аметович, доцент, к.т.н.
E-mail: mazinovas@cfuv.ru
Крымский федеральный университет
им. В. И. Вернадского.
Россия, 295007, Республика Крым, г. Симферополь,
просп. Вернадского, 4.

Статья поступила в редакцию 20 июля 2021 г.

© Тютюник А. С., Гурченко В. С., Мазинов А. С.-А., 2021

этилендиамин (120 мг, 2 ммоль) добавляли по каплям в течение 10 мин. в 30 мл этанольный раствор 4-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он (808 мг, 4 ммоль). Полученная смесь перемешивалась и нагревалась в течение 1 часа. После этого был добавлен ацетат дегидрат цинка (438 мг, 2 ммоль), и реакционная смесь нагревалась в течение 2 часов. Полученный раствор охлаждали до комнатной температуры. Белый осадок отфильтровывали и промывали EtOH (2×5 мл). Промытый продукт перекристаллизовывали из метанола с получением порошка в виде бесцветных мелких кристаллов. (Выход: 522 мг (51 %), основанный на 1,2-этилендиамина).

Формирование тонких плёнок из исходных порошковых материалов осуществлялось методом центрифугирования с применением центрифуги ПЭ 6900. В качестве растворителя был использован неароматический хлороформ CHCl_3 . Контроль массы порошковых материалов осуществлялся посредством взвешивания на высокоточных аналитических весах HR-250 AZ. Концентрация исходных веществ в растворе составляла 0,5 мг/мл.

После тщательного перемешивания и выдержки (не менее 48 ч при комнатной температуре), полученный раствор в объёме 1 мл наносился с помощью дозатора на оптически прозрачные диэлектрические и проводящие подложки. Скорость вращения центрифуги доводилась до 1500–3000 об/мин с шагом в 500 об/мин.

Анализ однородности и шероховатости поверхности полученных плёнок производился посредством оптической спектроскопии с применением микроинтерферометра ЛОМО МИИ-4М [10]. Первичный анализ поверхности плёнок показал относительную однородность. Толщина плёнки исходного лиганда составила порядка 4 мкм. Добавление Zn в исходную органическую структуру лиганда позволило получить более однородную поверхность плёнки толщиной ~6 мкм.

Измерение электрических характеристик

Для исследования электрических параметров цинковых соединений исходный раствор наносился на проводящие подложки оксида индия-олова (ITO) (с удельным сопротивлением 16–18 Ом/кв) с последую-

щим формированием сэндвич-структуры ITO–PMFP–Al. Алюминиевые тонкие плёнки получены методом вакуумного напыления, толщина которых составляла 120 нм, а сопротивление – 20 Ом/кв. Геометрические параметры проводящих подложек составляли 10×10 мм. Проводящие свойства в режиме постоянного тока исследовались при помощи анализатора полупроводников Keysight B1500A.

Исследование циклических вольт-амперных характеристик было выполнено в классической трехэлектродной сборке с использованием потенциостата Gamry 1000T по методике, аналогичной [8]. Все измерения проводились в растворе DMF (Диметилформамид), содержащем 0,1 моль Bu_4NClO_4 со скоростью сканирования 50 мВ/с, с применением пары ферроциений/ферроцен в качестве эталона. Уровни энергии высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) рассчитывались из потенциалов окисления.

Исследование температурных зависимостей реализовано при помощи специализированной камеры, основанной на сборке элементов Пельтье. Температурный диапазон составлял от 270 до 330 К. Для расширения диапазона температур, внешняя сторона оснащалась многорёберным радиатором с управляемым кулером. Минимальный объём камеры значительно снижал инертность температурных измерений. Дополнительно, для увеличения чувствительности и точности измерения, а также уменьшения влияния внешних помех основные измерения были проведены в экранирующем контейнере – «клетке Фарадея». Температурный режим задавался стабилизированным источником питания с подачей постоянного тока (~4 %), регулированием средней величины тока широтно-импульсной (ШИМ) модуляцией и термопарой в цепи обратной связи.

Механизмы проводимости, эмиссия Шоттки

На рис. 1 представлены вольт-амперные характеристики в температурном диапазоне (ВАХТ) плёнок исходного органического лиганда и PMFP в диапазоне температур от 270 до 330 К. Вид ВАХТ плёнок органического лиганда демонстрирует линейный характер, что указывает на омический характер проводимости.

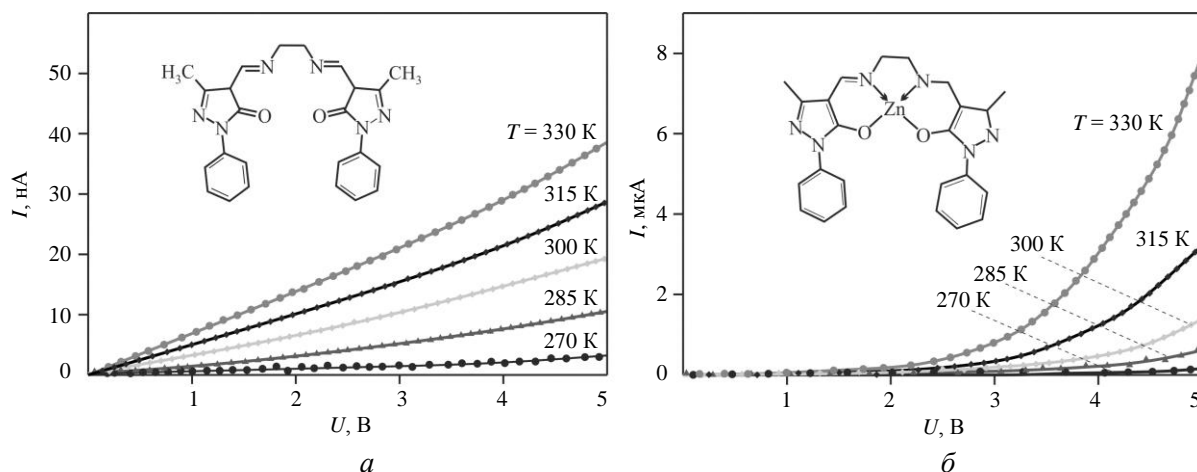


Рис. 1. ВАХТ: а – органического лиганда; б – цинкового комплекса.

Добавление атома цинка в исходную органическую структуру лиганда (см. вставка рис. 1, б) позволило изменить вид ВАХТ, которые проявляют экспоненциальный характер. Такой вид зависимости, как правило, указывает на механизм проводимости по типу эмиссии Шоттки [9, 11, 12] и описывается уравнением:

$$J = A^* T^2 \exp \left\{ \frac{-q \left[\phi_b - \sqrt{qE / (4\pi\epsilon_r \epsilon_0)} \right]}{kT} \right\}, \quad (1)$$

где J – плотность тока; A^* – эффективная константа Ричардсона (m – эффективная масса носителей заряда; h – постоянная Планка); T – абсолютная температура; q – заряд электрона; ϕ_b – высота барьера Шоттки; E – напряженность электрического поля; ϵ_r – динамическая диэлектрическая проницаемость;

ϵ_0 – диэлектрическая постоянная; k – постоянная Больцмана.

При этом эффективная константа Ричардсона A^* имеет вид:

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3. \quad (2)$$

Для определения механизма проводимости, описываемого эмиссией Шоттки, ВАХТ строятся в координатах $\ln J$; \sqrt{E} (координаты Шоттки) [13], график зависимости которых (см. рис. 2, а) должен быть прямой линией, а наклон линейных аппроксимаций ВАХТ будет давать значение динамической диэлектрической проницаемости ϵ_r . [6, 14] согласно следующей формуле:

$$\epsilon_r = \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0 b^2 k^2 T^2}, \quad (3)$$

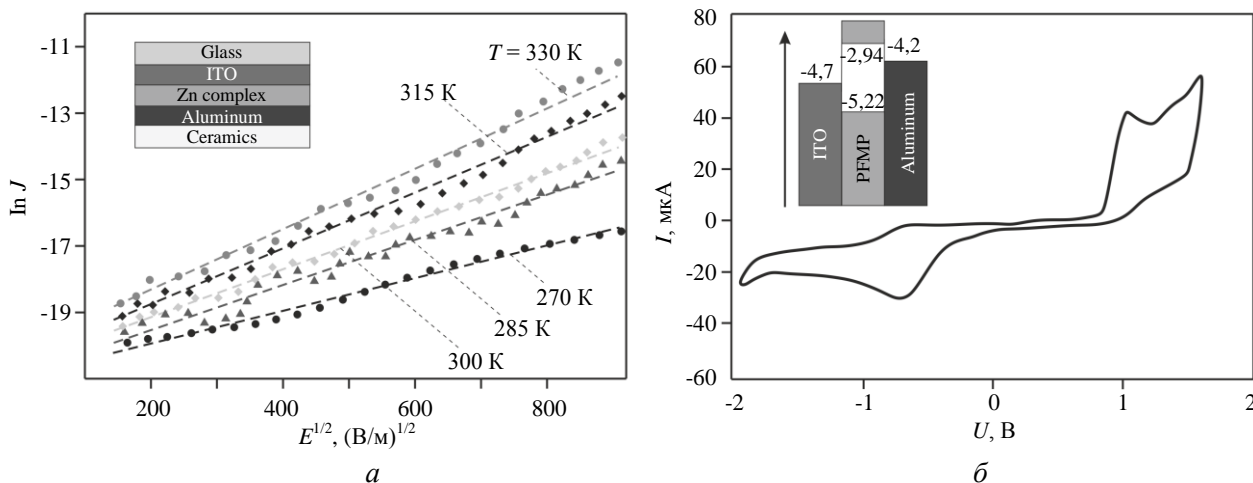


Рис. 2. Электрофизические характеристики: а – ВАХТ PMFP в координатах Шоттки; б – циклические ВАХ PMFP.

Оценка уровней НОМО и LUMO проводилась с использованием эмпирического соотношения [15]: $E_{\text{LUMO}} = [(E_{\text{red}} - E_{\text{fero}}) + 4,8]$ эВ и $E_{\text{НОМО}} = [(E_{\text{ox}} - E_{\text{fero}}) + 4,8]$ эВ. Ферроцен использовался в качестве внешнего стандарта ($E_{\text{fero}} = 0,69$ В). По результатам вольтамперограммы (см. рис. 2, б), начальный потенциал восстановления (E_{red}) и окисления (E_{ox}) PMFP составлял -1,17 и 1,11 В соответственно. Уровни энергии НОМО и LUMO составляли -5,22 эВ и -2,94 эВ соответственно (вставка рис. 2, б), а электрохимическая ширина запрещенной зоны ($E_g = E_{\text{НОМО}} - E_{\text{LUMO}}$) составляла 2,28 эВ.

При построении ВАХТ в координатах Аррениуса $\ln J$ и $(kT)^{-1}$ (рис. 3, б) [16], наклон линейных аппроксимаций дает значение энергии активации носителей заряда, что, по сути, является эффективной высотой барьера Шоттки [17] и описывается следующим уравнением:

$$E_a = -q\phi_b + \sqrt{q^3 E / (4\pi\epsilon_r\epsilon_0)}. \quad (4)$$

Среднее значение энергии активации, вычисленное из линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Аррениуса, составляет $E_a = 0,88$ эВ.

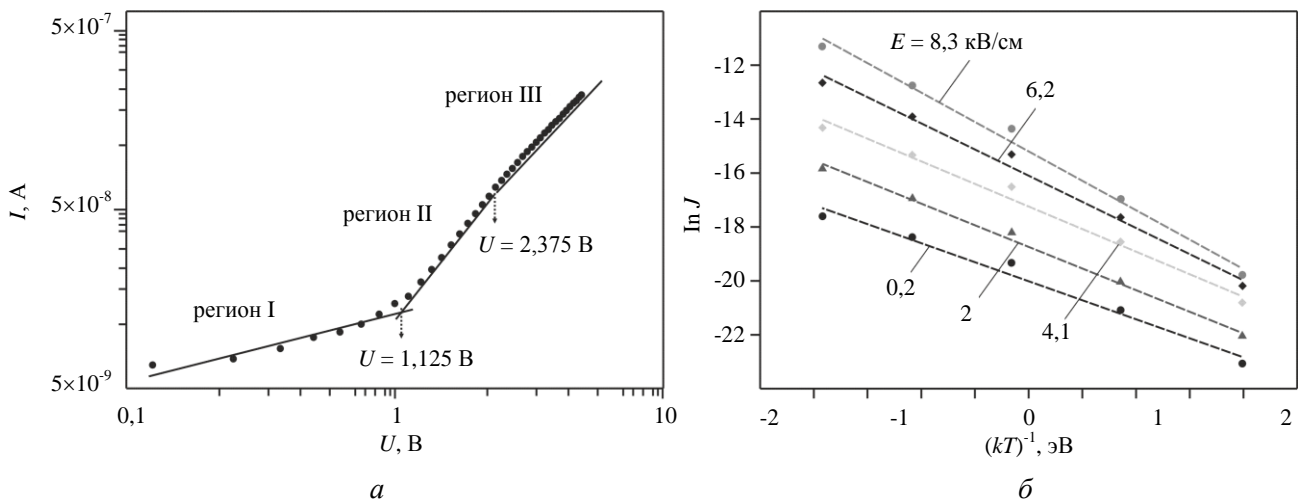


Рис. 3. Экспериментальные данные: а – логарифм плотности тока как функция логарифма приложенного напряжения при отрицательном смещении при 300 К; б – ВАХТ PMFP в координатах Аррениуса.

Для определения доминирующего механизма переноса заряда в сэндвич-структуре ИТО-PMFP-Al, характеристики были проанализированы в логарифмической шкале (рис. 3, а). В этом случае, зависимость тока от приложенного напряжения описывается типичным степенным законом $I \sim U^m$ [18], где m – значение наклона для каждой области приложенного напряжения характеризует кинетику носителей заряда. Резистивный механизм, характеризующийся показателем $m_1 = 0,38$ для структуры PMFP, работал на промежутке от 0 до 1,125 В. Точковый режим с ограниченным пространственным зарядом ($m_2 = 1,78$), присущий Space Charge Limited Conduction (SCLC) [19], работал при напряжениях вплоть до 2,375 В. Степенные значения $m_3 = 1,5$ наблюдались при значениях напряжения порядка 2,5 В и более. Следовательно, пе-

ренос заряда регулировался механизмом Trap Charge Limited Conduction (TCLC) [20].

Параметр подвижности носителей заряда является решающим фактором для определения возможности транспортировки носителей. Согласно модели SCLC Мотта-Герни [21], подвижность носителей заряда в PMFP может быть описана следующим образом:

$$J_{\text{SCLC}} = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu_{\text{eff}} \frac{U^2}{d^3}, \quad (5)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ_r – диэлектрическая проницаемость; d – толщина пленки; U – приложенное напряжение; μ_{eff} – эффективная подвижность заряда. В таком случае эффективная подвижность заряда плёнок PMFP составила $1,47 \times 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Заключение

В данной работе были рассмотрены электрофизические свойства плёнок гибридного органического комплекса Zn (II) на основании Шиффа, N,N-этилендиамин-бис(1-фенил-3-метил-4-формилимино-2-пиразолин-5-олат)цинк, осаждённых методом центрифугирования с применением неароматического хлороформа. Определены энергии уровней НОМО (-5,22 эВ) и LUMO (-2,94 эВ) при помощи измерений циклических ВАХ. Исследованы механизмы проводимости в полученной органической диодной структуре. Были рассчитаны значения энергии активации процесса теплового возбуждения носителей заряда, среднее значение составило $E_a \sim 0,88$ эВ (из линейных аппроксимаций ВАХТ в координатах Аррениуса). Подвижность носителей заряда при доминировании механизма с ограниченным пространственным зарядом была рассчитана при помощи модели Мотта-Герни и составила $1,47 \sim 10^{-11}$ см² В⁻¹ с⁻¹. Таким образом, наше исследование показывает, что РМФР имеет хороший потенциал для применения в органической оптоэлектронике.

Авторы выражают благодарность кафедре общей химии Крымского федерального университета за синтез исходных цинковых комплексов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90038.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baggaley E., Weinstein J. A., Williams J. A. G. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. P. 1762.
2. Pashaei B., Karimi S., Shahroosvand H., Abbasi P., Pilkington M., Bartolotta A., de Julio Fernandez-Cestau E. F.,

- Costa R. D., Bonaccorso F. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256. P. 3087.
3. Amgar D., Aharon S., Etgar L. // *Adv. Funct. Mater.* 2016. Vol. 26. P. 8576.
4. Eliseeva S. V., Bunzli J.-C. G. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 189.
5. Pasha S. S., Yadav H. R., Choudhuryb A. R., Laskar I. R. // *J. Mater. Chem. C* 2017. Vol. 5. P. 9651.
6. Minei P., Fanizza E., Rodriguez A. M., Munoz Garcia A. B., Cimino P., Pavone M., Pucci A. // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 17474.
7. Gusev A. N., Kiskin M. A., Braga E. V., Chapran M., Wiosna-Salyga G., Baryshnikov G. V., Minaeva V. A., Minaev B. F., Ivaniuk K., Stakhira P., Agren H., Linert W. // *The Journal of Physical Chemistry C* 2019. Vol. 123. № 18. P. 11850.
8. Gusev A., Shul'gin V., Braga E., Zamnius E., Kryukova M., Linert W. // *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 183. P. 108626.
9. Gusev A., Braga E., Tyutyunik A., Gurchenko V., Berezovskaya M., Kryukova M., Kiskin M., Linert W. // *Materials*. 2020. Vol. 13. № 24. P. 5698.
10. Гусев А. Н., Мазин А. С., Тютюник А. С., Гурченко В. С., Брага Е. В. // *Письма в ЖТФ*. 2021. Т. 47. № 8. С. 3.
11. Matsumura M., Jinde Y., Akai T., Kimura T. // *Japanese Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 35. № 11. P. 5735.
12. Lengyel G. // *Journal of Applied Physics*. 1996. Vol. 37. № 2. P. 807.
13. Rusu M., Rusu G. I. // *Applied Surface Science*. 1998. Vol. 126. P. 246.
14. Плотников В. В., Белявский П. Ю. // *Известия высших учебных заведений России, Радиоэлектроника*. 2016. Т. 1. С. 38.
15. Shafiee A., Salleh M., Yahaya M. // *Sains Malaysiana*. 2011. Vol. 40. № 2. P. 173.
16. Gruzdev M. S., Shmukler L. E., Kudryakova N. O., Kolker A. M., Safonova L. P. // *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 249. P. 825.
17. Chang S.-T., Lee J. Y. // *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 80. № 4. P. 655.
18. Gupta R. K., Ghosh K., Kahol P. K. // *Current Applied Physics*. 2009. Vol. 9. № 5. P. 933.
19. Zhu M., Cui T., Varahramyan K. // *Microelectronic Engineering*. 2004. Vol. 75. № 3. P. 269.
20. Rathore P., Negi C. M. S., Verma A. S., Singh A., Chauhan G., Inigo A. R., Gupta S. K. // *Materials Research Express*. 2017. Vol. 4. № 8. P. 085905.
21. Dhifaoui H., Aloui W., Bouazizi A. // *Materials Research Express*. 2020. Vol. 7. № 4. P. 045101.

Investigation of temperature dependences of current-voltage characteristics of hybrid organic materials based on zinc complexes

A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko, and A. S. Mazinov

Vernadsky Crimean Federal University
4 Vernadsky Ave., Simferopol, 295007, Russia
E-mail: mazinovas@cfuv.ru

Received July 20, 2021

In this work, we analyzed the current-voltage characteristics in the temperature range of the hybrid organic material $C_{24}H_{24}N_6O_3Zn$ in order to determine the prospects for using this compound as a semiconductor material. The range of temperature measurements was from 270 to 330 K. An electrochemical analysis of the studied coordination compound was carried out, the energies of the HOMO and LUMO levels were calculated. The method of obtaining, microscopy, and also the method of measuring the temperature dependences of the electrical properties of the obtained thin films of these hybrid materials based on zinc complexes are described. A number of fundamental values of the films of this coordination compound have been calculated: the activation energy is ~ 0.88 eV and the mobility of charge carriers is $\sim 1.47 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Keywords: energy of activation, mobility of charge carriers, conductivity mechanisms, Schottky emission, zinc complex.

DOI: 10.51368/1996-0948-2021-5-81-87

REFERENCES

1. E. Baggaley, J. A. Weinstein, and J. A. G. Williams, *Coord. Chem. Rev.* **256**, 1762 (2012).
2. B. Pashaei, S. Karimi, H. Shahroosvand, P. Abbasi, M. Pilkington, A. Bartolotta, E. F. de Julio Fernandez-Cestau, R. D. Costa, and F. Bonaccorso, *Coord. Chem. Rev.* **256**, 3087 (2012).
3. D. Amgar, S. Aharon, and L. Etgar, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 8576 (2016).
4. S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bunzli, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 189 (2010).
5. S. S. Pasha, H. R. Yadav, A. R. Choudhuryb, and I. R. Laskar, *J. Mater. Chem. C.* **5**, 9651 (2017).
6. P. Minei, E. Fanizza, A. M. Rodriguez, A. B. Munoz Garcia, P. Cimino, M. Pavone, and A. Pucci, *RSC Adv.* **6**, 17474 (2016).
7. A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Agren, and W. Linert, *The Journal of Physical Chemistry C.* **123**, 11850 (2019).
8. A. Gusev, V. Shul'gin, E. Braga, E. Zamnius, M. Kryukova, and W. Linert, *Dyes and Pigments* **183**, 108626 (2020).
9. A. Gusev, E. Braga, A. Tyutyunik, V. Gurchenko, M. Berezovskaya, M. Kryukova, M. Kiskin, and W. Linert, *Materials* **13**, 5698 (2020).
10. A. N. Gusev, A. S. Mazinov, A. S. Tyutyunik, V. S. Gurchenko, and E. V. Braga, *Technical Physics Letters* **47**, 3 (2021).
11. M. Matsumura, Y. Jinde, T. Akai, and T. Kimura, *Japanese Journal of Applied Physics.* **35**, 5735 (1996).
12. G. Lengyel, *Journal of Applied Physics* **37**, 807 (1996).

13. M. Rusu and G. I. Rusu, *Applied Surface Science* **126**, 246 (1998).
14. B. B. Plotnikov and P. Yu. Belyavsky, *News of higher educational institutions of Russia, Radioelectronics* **1**, 38 (2016).
15. A. Shafiee, M. Salleh, and M. Yahaya, *Sains Malaysiana* **40**, 2 (2011).
16. M. S. Gruzdev, L. E. Shmukler, N. O. Kudryakova, A. M. Kolker, and L. P. Safonova, *Journal of Molecular Liquids* **249**, 825 (2018).
17. S.-T. Chang and J. Y. Lee *Applied Physics Letters* **80**, 655 (2002).
18. R. K. Gupta, K. Ghosh, and P. K. Kahol, *Current Applied Physics* **9**, 933 (2009).
19. M. Zhu, T. Cui, and K. Varahramyan, *Microelectronic Engineering* **75**, 269 (2004).
20. P. Rathore, C. M. S. Negi, A. S. Verma, A. Singh, G. Chauhan, A. R. Inigo, and S. K. Gupta, *Materials Research Express* **4**, 085905 (2017).
21. H. Dhifaoui, W. Aloui, and A. Bouazizi, *Materials Research Express* **7**, 045101 (2020).