

Е. А. ЧИСТЯКОВ, И. Я. МАРКОВА, Э. Л. ЛУЦЕНКО, Ю. Х. ШАУЛОВ,
Л. Д. РОЗЕНШТЕЙН, Ю. А. ПОПОВ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТАЛОЦИАНИНОВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 11 V 1970)

Широкое исследование полупроводниковых свойств фталоцианинов связано с возможностью применения их в электронике. В настоящее время имеются сведения об использовании фталоцианинов при изготовлении диодов⁽¹⁾, запоминающих устройств⁽²⁾, фотоэлектрических приборов⁽³⁾, двухслойных конденсаторов⁽⁴⁾. Перспективным методом варьирования электрофизических свойств фталоцианинов является получение и исследование новых металлсодержащих фталоцианинов.

Среди известных фталоцианинов сравнительно мало изучены фталоцианины элементов IV группы — кремния и германия. Природа боковых групп этих соединений резко влияет на их свойства⁽⁵⁾. В литературе сообщалось о синтезе^(6,7), спектрах поглощения⁽⁸⁻⁹⁾, изучения я.м.р.⁽⁸⁾ фталоцианинов кремния и германия с различными боковыми группами. Показано, что фталоцианины кремния — $PcSiCl_2$ и германия — $PcGeCl_2$ ($Pc = C_{32}H_{16}N_8$) обладают высокой термической устойчивостью на воздухе, в вакууме и в инертной атмосфере⁽⁸⁾. При сублимации в вакууме они образуют сплошные тонкие пленки. Все это делает их интересными объектами для исследования электрофизических свойств. В литературе сообщалось лишь об изучении температурной зависимости электропроводности $PcSiCl_2$ в условиях низкого вакуума⁽¹⁰⁾.

Фталоцианины кремния и германия синтезировались из *o*-цианбензамида и соответствующих тетрахлоридов в смеси хинолина и *o*-дихлорбензола. Для повышения выхода $PcGeCl_2$ использовалось введение затравки перед началом охлаждения реакционной смеси. Предварительная очистка полученных соединений достигалась экстракцией бензолом, этанолом, ацетоном и прогреванием в атмосфере аргона при 400°С в течение 8—10 час. Для более глубокой очистки вещество подвергали вакуумной сублимации при температурах 500—550° ($PcSiCl_2$) и 450—500° ($PcGeCl_2$). Состав продуктов определялся элементарным анализом и контролировался и.-к. спектрами. Содержание различных металлов определялось химико-спектральным анализом на следы металлов. И.-к. спектры снимались в области 2000—400 cm^{-1} на спектрофотометре UR-10, в области 400—300 cm^{-1} — на приборе DS-402C. Образцы готовились сублимацией на подложку KBr, имеющую температуру не более 50°.

Результаты элементарного и химико-спектрального анализов очищенных $PcSiCl_2$ и $PcGeCl_2$ приведены в табл. 1. Состав продуктов соответствует формуле $C_{32}H_{16}N_8MCl_2$ ($M = Si, Ge$). Несколько заниженное содержание хлора вызвано летучестью тетрахлоридов кремния и германия в температурном интервале синтеза. Содержание большинства металлов не превышает 10⁻³ вес.%. И.-к. спектры поглощения $PcSiCl_2$ и $PcGeCl_2$ подтверждают наличие фталоцианиновой структуры, связей центральных элементов с кольцом фталоцианина и с атомами хлора. Полосы поглощения, наиболее чувствительные к центральному атому⁽¹¹⁾, в и.-к. спектрах $PcSiCl_2$ и $PcGeCl_2$ значительно сдвинуты по отношению к аналогичным полосам

в спектрах других фталоцианинов (в областях 511—534, 650—655, 905—916, 1427—1430, 1513—1533 см⁻¹). Низкочастотная полоса 312 см⁻¹ отнесена (8) к асимметричному колебанию связи Ge—Cl.

Изучение электрофизических свойств слоев PcSiCl₂ и PcGeCl₂ (проводимости на постоянном и переменном токе, вольт-амперных характеристик, фотопроводимости, температурной зависимости емкости) проводилось на слоях, полученных возгонкой в вакууме 10⁻⁵ тор на холодную подложку.

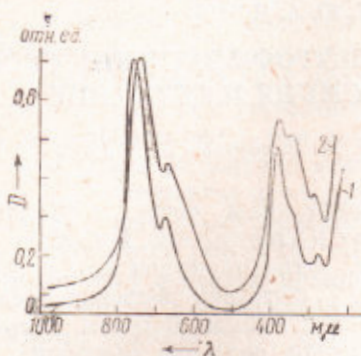


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения возгонанных слоев фталоцианинов: 1 — PcSiCl₂, 2 — PcGeCl₂

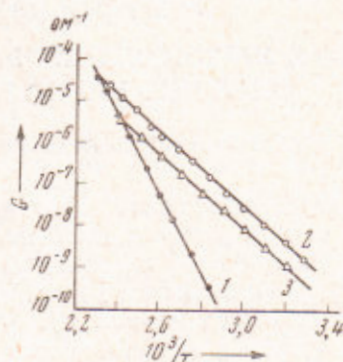


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности на постоянном токе. 1 — PcGeCl₂ на воздухе, 2 — PcGeCl₂ после прогрева в вакууме, 3 — PcSiCl₂ после прогрева в вакууме

При этом использовались различные структуры, с разным расположением электродов. В первом случае слой красителя наносился на кварцевую подложку с двумя платиновыми электродами с зазором 0,1 мм между ними (поверхностная ячейка). Во втором случае краситель возгонялся на под-

Таблица 1

Результаты элементарного и химико-спектрального анализов фталоцианинов кремния и германия

	PcSiCl ₂		PcGeCl ₂	
	найдено, %	вычислено, %	найдено, %	вычислено, %
Si (Ge)	5,0	4,59	11,06	11,06
C	62,70	62,85	58,60	58,59
H	2,78	2,64	2,53	2,46
N	18,32	18,32	16,90	17,08
Cl	11,47	11,59	10,61	10,80

Химико-спектральный анализ

	Al·10 ⁴	Ti·10 ⁴	Ni·10 ⁴	Fe·10 ⁴	Pb·10 ⁴	Cr·10 ⁴	Sn·10 ⁴	Mg·10 ⁴	Mn·10 ⁴
PcSiCl ₂	5	3	1	5	2	1	1	2	2
PcGeCl ₂	4	4	1	0,9	1	0,6	1	3	2

ложку с одним платиновым электродом, а второй — серебряный — наносился сверху, на слой красителя (объемная ячейка). Измерение температурной зависимости электропроводности на постоянном токе и фотопроводимости проводилось на ячейках того и другого типа, тогда как измерения на переменном токе проводились на объемных образцах.

Спектры поглощения возбужденных слоев изучаемых фталоцианинов измерялись на воздухе (рис. 1). При сопоставлении их со спектрами других фталоцианинов (¹²) видно, что в коротковолновой области они подобны, а в длинноволновой максимумы поглощения в спектрах $PcSiCl_2$ и $PcGeCl_2$ сдвинуты в сторону более длинных волн.

Зависимость электропроводности (на постоянном токе) от температуры (рис. 2) различна при проведении измерений в воздухе или в вакууме, но в обоих случаях имеет общий характер: $\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}$.

На воздухе электропроводность с ростом температуры растет с энергией активации $E_a = 1,75$ эв. В вакууме после длительного прогрева при температуре 120° температурная зависимость электропроводности слоев $PcSiCl_2$ и $PcGeCl_2$ заметно ослабляется и описывается экспонентой с энергией активации $E_a = 0,8$ эв. Влияние воздуха вполне обратимо. Если, например, слой $PcGeCl_2$, подвергнутый длительной тренировке в вакууме, поместить на воздух, то воспроизводится кривая 1, а после повторной тренировки — кривая 2.

Фотоэлектрическая чувствительность слоев $PcSiCl_2$ и $PcGeCl_2$ на воздухе невелика, а после прогрева в вакууме, ввиду резкого возрастания темнового тока, становится необнаружимой обычным методом измерения при постоянном освещении.

Величина фотоэлектрической чувствительности на воздухе примерно одинакова для ячеек поверхностного и объемного типов, так же как и ее спектральная зависимость, если учесть поглощение света в верхнем полупрозрачном серебряном электроде, через который производилось освещение красителя в ячейках объемного типа. В поверхностных ячейках при измерении фототока освещение производилось со стороны слоя. Ниже приведены величины максимальной фотоэлектрической чувствительности ($\sigma_{фот} / \sigma_{темн}$) слоев $PcSiCl_2$ и $PcGeCl_2$:

Длина волны, мμ	460	550	817	825
$PcSiCl_2$	2,05	2,53	1,04	
$PcGeCl_2$		2,04		1,93

Так как электрофизические свойства изучаемых фталоцианинов весьма сильно меняются в зависимости от наличия или отсутствия атмосферы воздуха, изучение вольт-амперных характеристик и проводимости на переменном токе проводилось в вакууме после многочасового прогрева при 120° на образцах объемного типа. Вольт-амперная характеристика таких слоев линейна до напряженности 10^4 в/см. При более высоких напряженностях электрического поля $I \sim U^2$.

На рис. 3 представлена температурная зависимость проводимости слоев $PcSiCl_2$ на переменном токе (для $PcGeCl_2$ кривые имеют аналогичный вид). В области высоких температур проводимость на переменном токе сильно зависит от температуры и близка к проводимости на постоянном токе. Однако при низких температурах наблюдаются существенные различия. Чем выше частота ω , на которой производится измерение проводимости, тем слабее выражена ее температурная зависимость.

Описанный выше вид температурной зависимости проводимости приводит к характерной зависимости ее от частоты (рис. 4). В низкочастотной

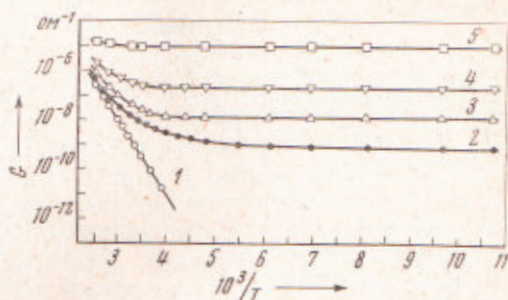


Рис. 3. Проводимость слоев $PcSiCl_2$ на постоянном токе (1) и на переменном в зависимости от температуры: 2 — 10^2 ; 3 — 10^3 ; 4 — 10^4 ; 5 — 10^6 гц соответственно

области проводимость от частоты зависит слабо и растет по мере увеличения температуры, тогда как при повышении частоты, независимо от температуры, при которой производится измерение, $G \approx \omega^s$, где $s = 1,5-2$.

Подобный характер изменения проводимости на переменном токе при изменении температуры и частоты наблюдался в ряде других органических и неорганических соединений (^{13, 14}). Не обсуждая подробно возможные механизмы движения носителей заряда, приводящие к зависимостям такого типа, отметим тот факт, что частотная зависимость проводимости

отчетливо выражена тогда, когда безактивационный переход электрона возможен только на небольшое расстояние, ограниченное в пределе расстоянием между двумя близлежащими центрами, по которым осуществляется движение электрона.

Частотная зависимость емкости PcSiCl_2 и PcGeCl_2 при разных температурах изображена на рис. 4. При низких температурах емкость от частоты не зависит, однако по мере повышения темпе-

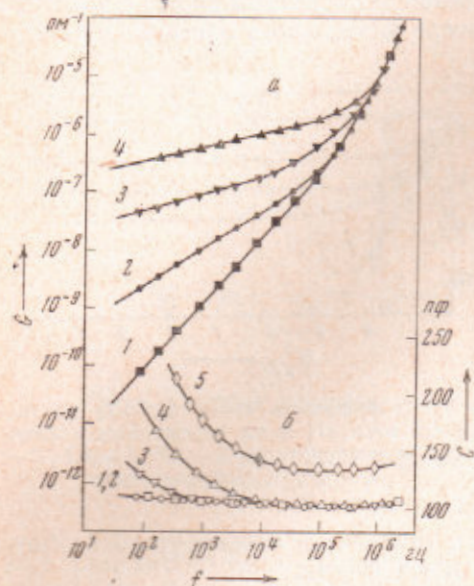


Рис. 4. Частотные зависимости электропроводности (а) и емкости (б) слоев PcSiCl_2 (1 — при -67° , 2 — при -30° , 3 — при 80° , 4 — при 119°C) и PcGeCl_2 (5 — при 96°)

ратуры наблюдается появление дисперсии в области низких частот, связанной с релаксацией объемного заряда термически активированных носителей.

Московский институт электронного машиностроения
Институт полупроводников
Академии наук СССР
Москва

Постулило
16 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Пат. ГДР 3337/1964, Рж Электроника, № 1, 1Б87П (1966). ² Electronic Design, 11, 25, 6 (1963). ³ Electronic Design, 15, 13, 24 (1967). ⁴ Ю. А. Видади, Л. Д. Розенштейн, Физ. и техн. полупроводников, 1, 1257 (1967). ⁵ P. C. Krueger, M. E. Kenney, J. Org. Chem., 28, 3379 (1963). ⁶ R. D. Joyner, M. E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 82, 3790 (1960). ⁷ R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 1, 236 (1962). ⁸ J. N. Esposito, J. E. Sutton, M. E. Kenney, Inorg. Chem., 6, 1116 (1967). ⁹ И. Я. Маркова, С. М. Григорович и др., Электронная техника, Материалы, сер. 14, в. 3 (1939). ¹⁰ И. Я. Ларионова, Ю. Х. Шаулов, А. А. Соловьев, ЖФХ, 42, 1279 (1968). ¹¹ А. Н. Сидоров, И. Л. Котляр, Оптика и спектроскопия, 11, 175 (1961). ¹² А. Т. Вартамян, ЖФХ, 30, 1028 (1956). ¹³ Ю. А. Видади, Л. Д. Розенштейн, Е. А. Чистяков, ФТТ, 11, 219 (1969). ¹⁴ A. P. Schmid, J. Appl. Phys., 40, 4128 (1969).