

## Optical absorption and electrical properties of MPc (M $\frac{1}{4}$ Fe, Cu, Zn)-TCNQ interfaces for optoelectronic applications.

Sánchez Vergara, M.E.; Medrano Gallardo, D.; Vera Estrada, I.L.; Jiménez Sandoval, O.

### Resumen.

Esta investigación está relacionada con el crecimiento y caracterización de las películas de semiconductor molecular dopado metalofteralocianina – tetracianoquinodimetano (MPc-TCNQ), con M=Fe, Zn, Cu. Se emplearon espectroscopías TF-IT y Raman para estudiar las interacciones químicas que tuvieron lugar en las películas de MPc-TCNQ. Se llevó a cabo una cristalografía de rayos X para determinar la estructura cristalina presente en las muestras, dada la facilidad de los MPc de hallarse en fases alfa y/o beta. Las películas delgadas fueron analizadas por MEB y espectroscopía UV-vis para estudiar sus propiedades morfológicas y ópticas. Los espectros de absorción registrados en la región UV-vis para las muestras depositadas mostraron dos bandas, a saber, las bandas Q y Soret. El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía de fotones ( $h\nu$ ) fueron calculados a partir de los espectros UV-vis, para determinar, a su vez, la energía de activación óptica en cada película y su comportamiento semiconductor. Los valores obtenidos para las transiciones directas debido a la cristalinidad de las películas fueron: 1.2, 1.4 y 2 eV para FePc-TCNQ (MMFe), ZnPc-TCNQ (MMZn) y CuPc-TCNQ (MMCu), respectivamente. Además, las características I-V se

obtuvieron de dispositivos de cristal fabricado/ITO/MM/Ag utilizando contactos óhmicos ambos después del recocido. Las propiedades eléctricas de los dispositivos, por ejemplo, movilidad de la conductividad y la concentración de huecos generados térmicamente, se extrajeron de las características J-V. Los resultados muestran que el proceso de conducción es óhmico para los dispositivos de MMZn y MMCu, a bajos voltajes, mientras que a altos voltajes se presenta una conducción limitada por carga espacial (SCLC). También se midió el efecto de la temperatura en la conductividad en estas muestras, y la baja energía de activación termal calculada fue de 0.37 eV para MMZn. Además, se encontró que la corriente eléctrica dependiente de la temperatura siempre es más elevada para el dispositivo MMZn y sugiere un comportamiento similar al de los semiconductores con una conductividad importante del orden de

$10^3 \text{ S cm}^{-1}$ . De cualquier forma, en términos no solo de propiedades eléctricas, sino también de comportamiento óptico, los resultados sugieren que los tres dispositivos manufacturados, MMFe, MMCu and MMZn, son de uso potencial en la optoelectrónica. Los efectos de dopaje del TCNQ favorecen el transporte electrónico, muy probablemente debido a la formación de canales conductores provocada por la anisotropía inducida por el dopante.

### **Abstract.**

This research is related to the growth and characterization of doped molecular semiconductor metallophthalocyanine-tetracyanoquinodimethane (MPC-TCNQ) films, with  $M = \text{Fe, Zn, Cu}$ .

FT-IR and Raman spectroscopies were employed to study the chemical interactions taking place in the MPc-TCNQ films. XRD was carried out to determine the crystalline structure present in the samples, due to the facility of the MPcs to be in alpha and/or beta phases. The thin films were analyzed by SEM and UV-vis spectroscopy in order to study their morphological and optical properties. The absorption spectra recorded in the UV-Vis region for the deposited samples showed two bands, namely the Q and Soret bands. The absorption coefficient ( $\alpha$ ) and photon energy ( $h\nu$ ) were calculated from the UV-vis spectra, to in turn determine the optic activation energy in each film and its semiconductor behavior. The values obtained for direct transitions due to the crystallinity of the films were: 1.2, 1.4 and 2 eV for FePc-TCNQ (MMFe), ZnPc-TCNQ (MMZn) and CuPc-TCNQ (MMCu), respectively. Additionally, I-V characteristics have been obtained from fabricated glass/ITO/MM/Ag devices using ohmic contacts both after annealing. The electrical properties of the devices, e.g. carrier mobility and concentration of thermally generated holes, were extracted from the J-V characteristics. The results show that the conduction process is ohmic for the MMZn and MMCu devices, at low voltages, while at high voltages, a space-charge-limited conduction (SCLC) is present. The effect of temperature on conductivity was also measured in these samples and the lower thermal activation energy calculated was 0.37 eV for MMZn. Moreover, it was found that the temperature-dependent electric current is always higher for the MMZn device and suggests a semiconductor-like behavior with an important conductivity of the order of  $10^3 \text{ S cm}^{-1}$ . Anyhow, in terms not only of electric properties, but also of optic behavior, the results suggest that all

three devices manufactured, MMFe, MMCu and MMZn, are of potential use in optoelectronics. The doping effect of TCNQ favors the electronic transport, most likely due to the formation of conduction channels caused by the anisotropy induced by the dopant.

### **Bibliografía.**

Sánchez, M., Medrano, D., Vera, I., & Jiménez, O. (2018). Optical absorption and electrical properties of MPc (M  $\frac{1}{4}$ Fe, Cu, Zn)-TCNQ interfaces for optoelectronic applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 115, 373-380. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.01.005>.