

## TCNQ molecular semiconductor of the Cu(II)TAAB macrocycle: Optical and electrical properties.

Sánchez Vergara, M.E.; Salcedo, R.; Molina, Bertha; Carrera-Téllez, R.; Álvarez-Bada, J.R.; Hernández-García, A.; Gómez-Vidales, V.

### **Resumen.**

El presente estudio reporta el dopaje de un material molecular semiconductor a través de la formación de enlaces de hidrógeno entre el macrociclo Cu(II)(TAAB) y el aceptor de electrones TCNQ. De acuerdo con los cálculos de la teoría de densidad funcional (DFT), y el análisis de resonancia paramagnética electrónica (RPE), el complejo dopado tiene la forma de una pirámide cuadrada distorsionada, con cuatro átomos de nitrógeno en posición ecuatorial, y el átomo apical de oxígeno de los ligandos de agua. Estas moléculas de agua pueden generar fuertes enlaces de hidrógeno con TCNQ y el complejo metálico TAAB. Se obtuvieron películas delgadas de material molecular de cobre a través de evaporación al alto vacío, y fueron caracterizadas estructuralmente por medio de espectroscopía IR, RPE, y microscopio electrónico de barrido (MEB). Además, el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía

de fotones ( $h\nu$ ) se calcularon a partir de espectroscopía UV-vis, y fueron utilizados para determinar la energía de activación óptica de cada película, de lo cual se estableció su comportamiento semiconductor. Un aspecto importante a considerar es que la presencia de enlaces de hidrógeno es esencial para establecer la naturaleza semiconductor de estas especies; este comportamiento químico, así como la movilidad electrónica resultante, han sido estudiados por cálculos teóricos DFT, que refuerzan la conclusión experimental de una relación entre las fracciones Cu(II)TAAB y TCNQ generadas por un enlace débil. Finalmente, se obtuvieron características I-V de un dispositivo semiconductor molecular/Ag vidrio/ITO/dopado utilizando electrodos de Ag e ITO. Los resultados para el dispositivo base cobre muestran que, con voltajes bajos, el proceso de conducción es de naturaleza óhmica mientras que, con voltajes más altos, se halla corriente limitada por carga espacial (SCLC). Es altamente probable que el efecto de dopaje en TCNQ favorezca el transporte electrónico debido a la formación de canales de conducción causados por la anisotropía favorecida por el dopante.

### **Abstract.**

The present study reports the doping of a semiconducting molecular material through the formation of hydrogen bonds between the macrocycle Cu(II)(TAAB) and the electronic acceptor TCNQ. According to density functional theory

(DFT) calculations and electron paramagnetic resonance (EPR) analysis, the doped compound has the shape of a distorted square pyramid, with four nitrogen atoms in the equatorial position and the apical oxygen atom from the water ligands. These water molecules can generate strong hydrogen bonds with TCNQ and the TAAB metallic complex. Thin films of copper molecular material were obtained through high vacuum evaporation and were structurally characterized by IR spectroscopy, EPR and scanning electron microscopy (SEM). Additionally, the absorption coefficient ( $\alpha$ ) and photon energy ( $h\nu$ ) were calculated from UV-vis spectroscopy and used to determine the optical activation energy in each film, from which its semiconducting behavior was established. An important aspect to consider is that the presence of hydrogen bonds is essential to establish the semiconducting nature of these species; this chemical behavior, as well as the resulting electronic mobility, have been studied by DFT theoretical calculations, which reinforce the experimental conclusion of a relationship between Cu(II)TAAB and TCNQ moieties generated by a weak bond. Finally, I-V characteristics have been obtained from a glass/ITO/doped molecular semiconductor/Ag device using Ag and ITO electrodes. Results for the copper-based device show that, at low voltages, the conduction process is of an ohmic nature while, at higher voltages, space-charge-limited current (SCLC) is found. It is highly probable that the doping effect in TCNQ favors electronic transport due to the formation of conduction channels caused by dopant-favored anisotropy.

## **Bibliografía.**

Sánchez, M., Salcedo, R., Molina, B., Carrera, R., Álvarez, J., Hernández, A., & Gómez, V. (2018). TCNQ molecular semiconductor of the Cu(II)TAAB macrocycle: Optical and electrical properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 200, 158-166. Disponible en <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.04.021>.