



ساخت و مشخصه یابی اپتیکی و الکتریکی قطعات ساندویچی نانوساختار بروموآیندیوم فتالوسیانین

محمد اسمعیل عظیم عراقی^۱ | مرضیه اکبری^{۱،۲*}

^۱ دانشکده فیزیک، دانشگاه خوارزمی، تهران
^۲ دانشکده فیزیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

چکیده: در این پژوهش، ساخت، بررسی موفولوژی و مشخصه یابی الکتریکی و اپتیکی قطعات نیمه هادی که دارای ساختار ساندویچی متشکل از یک لایه نازک نانوساختارهای بروموآیندیوم فتالوسیانین و الکترودهای آلومینیومی هستند گزارش می شود. برای ایجاد این قطعات از روش لایه نشانی تبخیر باریکه الکترونی در خلاء 10^{-5} میلی بار، پرداخته شده است. برای مشخصه یابی الکتریکی تاثیر دما و فرکانس روی مکانیزم رسانش جهت تعیین فرایند انتقال حامل ها مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان می دهند که ظرفیت و عامل اتلاف با افزایش فرکانس و دما افزایش می یابند. رفتار ظرفیت و عامل اتلاف تطبیق خوبی با مدل گاسومی-گاسومی دارد و در این مورد تئوری هوپینگ غالب است. علاوه براین، آنالیز طیف جذبی نشان می دهد که گاف انرژی اپتیکی ۳ الکترون ولت است. بنابراین وابستگی دمایی و فرکانسی ویژگی های الکتریکی نانوساختارهای بروموآیندیوم فتالوسیانین نشان می دهد که این نانوساختارها پتانسیل خوبی برای کاربرد حسگری دارند.

واژگان کلیدی: خواص الکتریکی و اپتیکی، فتالوسیانین، نانوساختار.

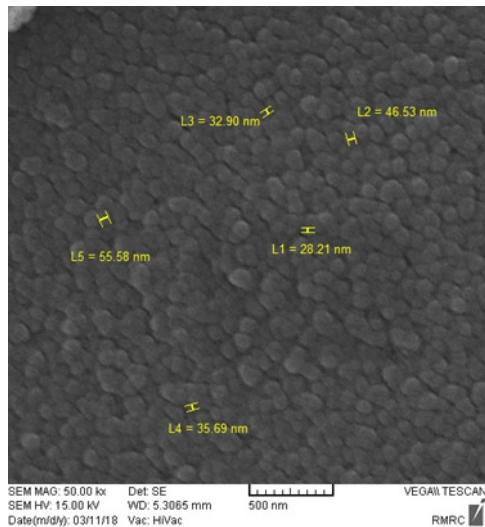
marzieh_akbari@physics.iust.ac.ir

اپتیک غیرخطی [۷]، کاتالیز اکسیداسیون فوتونی [۸]، ثبت اپتیکی [۹] و سنسورهای گازی [۱۰] دارند. خواص الکتریکی و اپتیکی لایه های نازک آلی به پارامترهای مختلفی از جمله آهنگ تبخیر، خلوص، تراکم ناخالصی، دمای زیرلایه و ضخامت لایه بستگی دارند [۱۱]. اندازه گیری جریان متناوب (AC) قطعات ساندویچی، اطلاعاتی در مورد مکانیزم رسانش توسط کمیت هایی مانند ظرفیت، عامل اتلاف و ثابت دی الکتریک، می دهد. مکانیزم رسانش به فاکتورهای مختلفی بستگی دارد که توسط انتقال باند به باند، مدل هوپینگ، مدل تونلی و هوپینگ با دامنه متغیر (VRH)، توصیف می شود. یکی از روش های اندازه گیری گاف انرژی این مواد توسط اندازه گیری خواص اپتیکی آن ها است. بروموآیندیوم فتالوسیانین (BrInPc) متعلق به دسته فتالوسیانین

۱- مقدمه

در دهه های اخیر نیمرساناهای آلی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. نیمرساناهای آلی بر پایه فتالوسیانین ها (Pc)، ترکیبات آلی صفحه ای با فرمول شیمیایی $C_{32}H_{18}N_8$ هستند که به عنوان نیمرساناهای نوع n استفاده می شوند و خواص منحصر به فردی برای توسعه قطعات الکترونیکی ارائه می کنند. این نوع مواد مزایای فراوانی در مقایسه با همتهای غیرآلی خود از جمله پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و تنظیم پذیری ساختاری در سطح مولکولی دارند [۱-۳]. فتالوسیانین ها کاربردهای متنوعی در سلول های خورشیدی آلی [۴]، نیمرساناهای آلی [۵]، درمان فوتودینامیکی [۶]،

۳-۱- مورفولوژی



شکل ۱: شکل میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختار BrInPc با بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر

های هالوژن دار است که بستگی فرکانسی و دمایی خواص آن ها برخلاف مناسب بودنشان برای کاربردهای حسگری مورد بررسی قرار نگرفته است. در دهه های اخیر تحقیقاتی روی انواع فتالوسیانین ها گزارش شده است [۱۲]، با این حال کمتر به فتالوسیانین های هالوژن دار پرداخته شده است که خواص حسگری قابل ملاحظه ای نسبت به فتالوسیانین های بدون هالوژن دارند. در این حسگرها عوامل خارجی منجر به تغییر در پارامترهای فیزیکی لایه حسگر از جمله رسانایی و ظرفیت می شوند که می توانند به شکل سیگنال های الکتریکی، اپتیکی یا مکانیکی قابل اندازه گیری باشند. در این پژوهش، به بررسی پاسخ الکتریکی لایه های ساندویچی نانوساختارهای BrInPc از جمله ظرفیت، عامل اتلاف و رسانندگی در محدوده فرکانسی و دمایی مشخص جهت بررسی پتانسیل این نانوساختارها در کاربردهای حسگری می پردازیم.

۲- روش تجربی

برای سنتز پودر بروموآندیدوم فتالوسیانین، ۳۵ گرم از فتالونیتریل و ۱۳ گرم از $InBr_3$ در ۲۰۰ میلی لیتر از کوئیلون برای دو ساعت رفلاکس شد. سپس ترکیب حاصل تا دمای صفر درجه سرد، فیلتر و متعاقبا با الکل صنعتی شسته شد. در نهایت این ترکیب در آن خلاء شده در ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک شد. قطعات ساندویچی Al/BrInPc/Al با استفاده از دستگاه لایه نشانی تبخیر باریکه الکترونی مدل "HIND HIVAC-PC-3K" با خلاء 10^{-5} میلی بار آماده شدند. آلومینیوم به عنوان الکتروود روی زیر لایه، لایه نشانی شد و بعد از آن BrInPc با ضخامت حدود $1/3$ میکرومتر بر روی آلومینیوم پوشش دهی شد و سپس لایه ی دیگری از آلومینیوم روی آن لایه نشانی شد. آهنگ لایه نشانی برای مواد BrInPc و Al به ترتیب $1/2$ و $1/6$ نانومتر بر ثانیه تنظیم شده بود. برای اتصال سیم های مسی به الکتروودها از چسب نقره رسانا استفاده شد. مورفولوژی و ویژگی های اپتیکی و الکتریکی نانوساختارها به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل "VEGA\\TESCAN"، طیف سنجی اپتیکی فرابنفش- مرئی و LCR متر مدل "MT4080" اندازه گیری شد.

برای بررسی سطح نانوساختارها از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوساختارهای BrInPc با بزرگنمایی ۵۰ هزار برابر در شکل ۱ نشان داده شده است. این نانوساختارهای لایه نشانی شده دارای ذرات با ابعاد متوسط 10 ± 40 نانومتر هستند.

۳-۲- مشخصه یابی اپتیکی

طیف سنجی فرابنفش- مرئی جزئی از طیف سنجی اپتیکی است که به بررسی طیف الکترومغناطیس در ناحیه فرابنفش تا مرئی می پردازد. از کاربردهای این طیف سنجی، تعیین گاف انرژی ترکیباتی است که تابش الکترومغناطیس را در آن بازه جذب می کنند. تنها پیکی که در ناحیه فرابنفش وجود دارد مربوط به باند (B) solet است که برای تعیین گاف انرژی اپتیکی مورد استفاده قرار می گیرد و همچنین پیک های دوگانه ای که در ناحیه مرئی قرار دارند به باند Q معروف هستند.

۳- نتایج و بحث

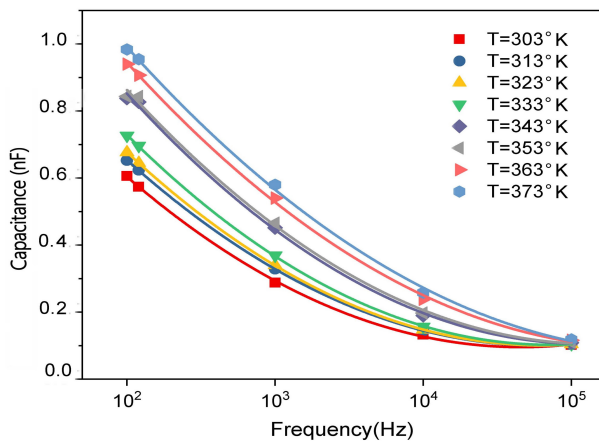
شکل ۳ نمودار α^2 بر حسب $h\nu$ را نشان می دهد که مقدار گاف انرژی اپتیکی با برون یابی قسمت خطی این منحنی در $\alpha^2 = 0$ ، برابر ۳ الکترون ولت به دست آمد.

۳-۳- اندازه گیری های AC

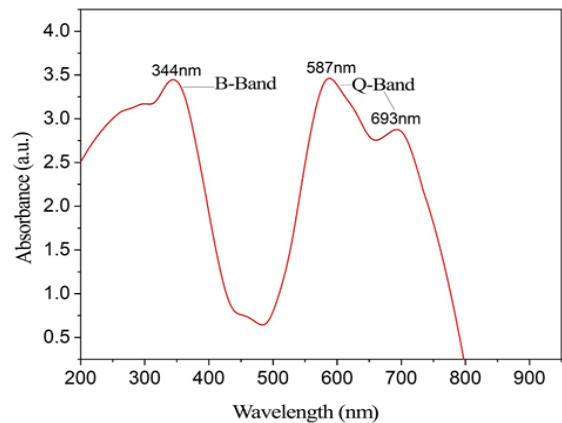
۱-۳-۳ وابستگی فرکانسی و دمایی ظرفیت و عامل اتلاف

به منظور بررسی قابلیت کاربرد این نانوساختارهای BrInPc در ساخت حسگرها از آنالیز الکتریکی AC برای بررسی مکانیزم رسانش در ساختار ساندویچی مورد نظر استفاده شد. وابستگی فرکانسی و دمایی ظرفیت و عامل اتلاف برای قطعه ساندویچی در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه کلوین و بازه فرکانسی 10^2 تا 10^5 هرتز اندازه گیری شد.

شکل ۴ مقدار ظرفیت بر حسب فرکانس و دما را برای قطعه ساندویچی BrInPc نشان می دهد. در این ساختار ظرفیت با افزایش دما افزایش پیدا می کند و در فرکانس های بالا کاهش می یابد. این رفتار را می توان به وجود بی نظمی در ساختار نسبت داد. در دماهای بالا حامل های بار و تحرک پذیری آن ها افزایش می یابد که باعث تغییر ظرفیت می شوند. بنابراین ظرفیت به طور مستقیم متناسب با دما و به طور معکوس متناسب با فرکانس است. این رفتار به برهمکنش در سطح مقطع مشترک نیمه هادی و الکترودها نسبت داده می شود. در فرکانس های پایین ظرفیت بیشترین مقدار خود را دارد و با افزایش فرکانس ظرفیت کاهش پیدا می کند.



شکل ۴: نمودار وابستگی دمایی و فرکانسی ظرفیت نانوساختارهای بروموآیندیوم فتالوسیانین



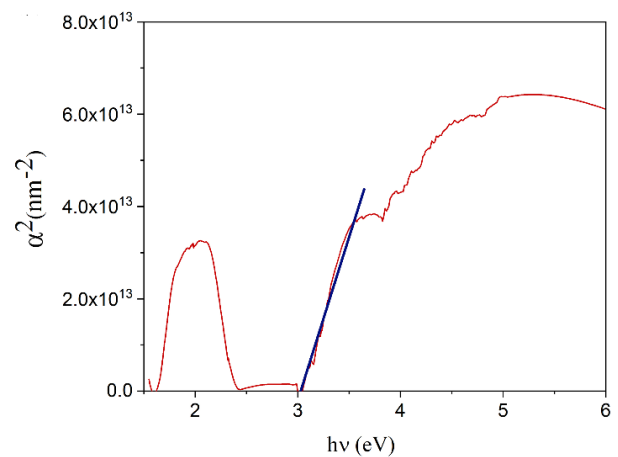
شکل ۲: طیف جذبی اپتیکی نانوساختارهای بروموآیندیوم فتالوسیانین

در طیف سنجی فرابنفش_مرئی، جذب تابش الکترومغناطیسی باعث برانگیخته شدن الکترون های لایه ظرفیت اتم ها و مولکول ها می شود. این انتقالات الکترونی در اتم ها باعث ایجاد تعدادی خطوط جذبی می شود. این انتقالات درونی، انتقال $\pi-\pi^*$ بین اربیتال های مولکولی پیوندی و غیرپیوندی هستند. گاف اپتیکی انرژی با استفاده از مدل تاک که در معادله ۱ نشان داده شده است، قابل اندازه گیری است. [۱۳]

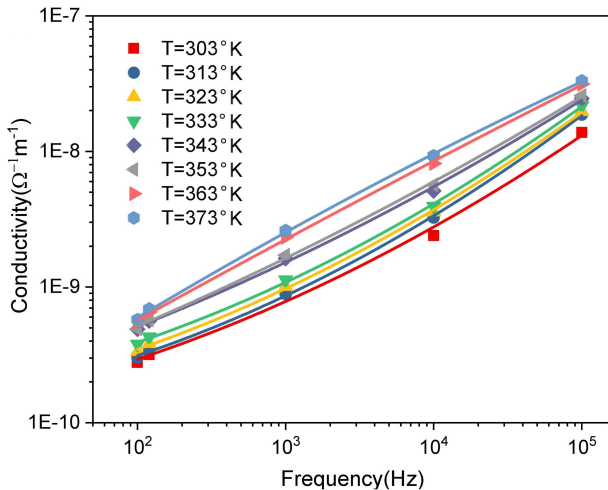
$$ah\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

که B ثابت، E_g گاف انرژی اپتیکی و $\alpha(v) = 2.303A/d$ ضریب جذب (A جذب و d ضخامت نانوساختارها) است.

$n = 1/2$ شاخصی است که ماهیت گذارهای الکترونی برای جذب را مشخص می کند [۱۴].



شکل ۳: نمودار α^2 را بر حسب انرژی فوتون که خط آبی رنگ گاف انرژی اپتیکی نشان می دهد.

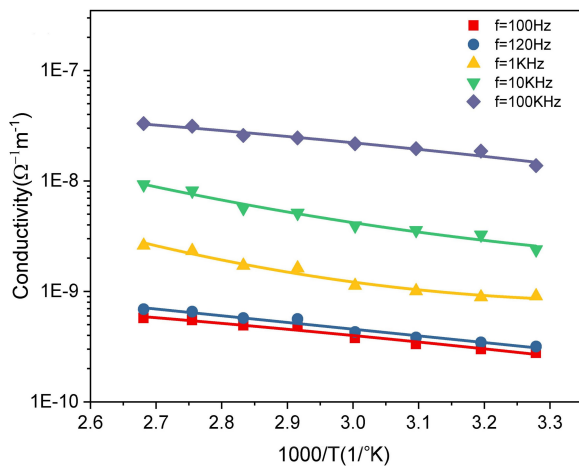


شکل ۶: نمودار بستگی دمایی و فرکانسی رسانندگی رسانندگی نانو ساختارهای بروموآیندیوم فتالوسیانین

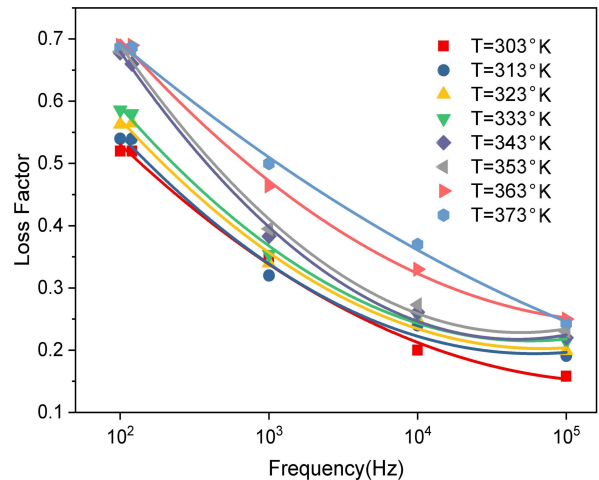
بر اساس معادله ۳

$$\sigma_{ac} = \sigma_0 * \exp\left(\frac{-\Delta E_{ac}}{K_B T}\right) \quad (3)$$

انرژی فعال سازی ΔE_{ac} را می توان از روی نمودار $\ln \sigma_{ac}$ بر حسب $1000/T$ به دست آورد. شکل ۷ نشان می دهد که در فرکانس های پایین رسانندگی به میزان زیادی وابسته به دما است که این به دلیل انرژی فعال سازی پایین آن است. این نتایج تطابق خوبی با کارهای صورت گرفته قبلی بر روی ترکیبات فتالوسیانین دارند [۱۶].



شکل ۷: نمودار رسانندگی بر حسب عکس دما که شیب خطوط انرژی فعال سازی را می دهد.



شکل ۵: نمودار بستگی دمایی و فرکانسی عامل اتلاف نانو ساختارهای بروموآیندیوم فتالوسیانین

هنگامی که سیگنال AC با فرکانس بالا اعمال می شود، بارهای جایگزیده نشده در فتالوسیانین نمی توانند به راحتی به نوسانات فرکانسی اعمال شده، بدون تغییر در ظرفیت، واکنش نشان دهند. این رفتار مشاهده شده با مدل گاسوامی تطابق دارد [۱۵]. شکل ۵ تغییرات عامل اتلاف بر حسب دما و فرکانس را نشان می دهد. عامل اتلاف همانند ظرفیت به طور مستقیم با دما و به طور معکوس متناسب با فرکانس تغییر می کند. عامل اتلاف دارای بیشترین مقدار در نواحی با فرکانس پایین و دمای بالا است. در فرکانس های بالا مقدار عامل اتلاف با وابستگی کمی به میدان AC اعمال شده، کاهش می یابد. این نتیجه تغییرات سریع میدان الکتریکی AC اعمال شده است که حامل های بار نمی توانند تغییرات میدان را دنبال کنند.

رسانایی مطابق با معادله زیر تعریف می شود.

$$\sigma_{ac} = \omega C \tan \delta \frac{d}{A} \quad (2)$$

که ω فرکانس زاویه ای، A سطح مقطع نمونه با ضخامت d است. شکل ۶ وابستگی فرکانسی رسانایی قطعات در دماها و فرکانس های متفاوت را نشان می دهد. برای کلیه دماها، رسانندگی با افزایش فرکانس افزایش می یابد. این نتایج گویای حساسیت پارامتر رسانایی به تغییرات عوامل خارجی است که می تواند برای حسگری به کار گرفته شود.

۴- نتیجه گیری

در این کار قطعات ساخته شده از نانوساختارهای BrInPc ساندویچ شده، با روش لایه نشانی تبخیر باریکه الکترونی ایجاد شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی مورفولوژی سطح مورد استفاده قرار گرفت. براساس این اندازه گیری ها ابعاد متوسط نانوساختارها 10 ± 40 نانومتر است. براساس اندازه گیری طیفی نانوساختارها، گاف انرژی برابر با ۳ الکترون ولت محاسبه شد. رفتار الکتریکی AC قطعات در بازه فرکانسی 10^2 تا 10^5 هرتز و بازه دمایی ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه کلونین بررسی شد. بنابراین اثرات دما و فرکانس بر روی ظرفیت، رسانایی و عامل اتلاف بررسی شد. بر اساس این نتایج، رسانایی با افزایش فرکانس و دما افزایش می یابد و ظرفیت و عامل اتلاف با افزایش فرکانس کاهش یافته و در دماهای بالا افزایش می یابد که با مدل گاسوامی-گاسوامی در تطابق هستند. بنابراین در کل تئوری هوپینگ در بازه فرکانسی و دمایی مورد نظر غالب است و این ماده پتانسیل استفاده در کاربردهای حسگری دارد.

مراجع

- [1] T.P. Hülser, H. Wiggers, F.E. Kruis, A. Lorke, "Nanostructured gas sensors and electrical characterization of deposited SnO₂ nanoparticles in ambient gas atmosphere", *Sensors Actuators B Chem.* 109, 13–18, 2005.
- [2] K.H. An, S.Y. Jeong, H.R. Hwang, Y.H. Lee, "Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-Walled Carbon Nanotube-Polypyrrole Nanocomposites", *Adv. Mater.* 16, 1005–1009, 2004.
- [3] S. Meshitsuka, M. Ichikawa, K. Tamaru, "Electrocatalysis by metal phthalocyanines in the reduction of carbon dioxide", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 158, 1974.

[4] J. Jiang, ed., "Functional Phthalocyanine Molecular Materials", Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010.

[5] S. Md. Obaidulla, D.K. Goswami, P.K. Giri, "Low bias stress and reduced operating voltage in SnCl₂ Pc based n-type organic field-effect transistors", *Appl. Phys. Lett.* 104, 213302, 2014.

[6] F.-L. Zhang, Q. Huang, J.-Y. Liu, M.-D. Huang, J.-P. Xue, "Molecular-Target-Based Anticancer Photosensitizer: Synthesis and in vitro Photodynamic Activity of Erlotinib-Zinc(II) Phthalocyanine Conjugates", *ChemMedChem.* 10, 312–320, 2015.

[7] Z. Li, F. Gao, Z. Xiao, X. Wu, J. Zuo, Y. Song, "Nonlinear optical properties and excited state dynamics of sandwich-type mixed (phthalocyaninato)(Schiff-base) triple-decker complexes: Effect of rare earth atom", *Opt. Laser Technol.* 103, 42–47, 2018.

[8] R. Tamura, T. Kawata, Y. Hattori, N. Kobayashi, M. Kimura, "Catalytic Oxidation of Thiols within Cavities of Phthalocyanine Network Polymers", *Macromolecules.* 50, 7978–7983, 2017.

[9] J.W.M. Chon, T.S. Kao, H.W. Hsu, Y.H. Fu, C. Bullen, D.P. Tsai, M. Gu, "Metallic Nanorods Doped Optical Recording Media: The Use of Nanorods as Nano-Heat Sensitizers", *Jpn. J. Appl. Phys.* 46, 3952–3954, 2007.

[10] M.J. Jafari, M.E. Azim-Araghi, S. Barhemat, "Effect of chemical environments on palladium phthalocyanine thin film sensors for humidity analysis", *J. Mater. Sci.* 47, 1992–1999, 2012.

[11] A.C. Varghese, C.S. Menon, “Electrical Properties of Nickel Phthalocyanine Thin Films Using Gold and Lead Electrodes”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 17, 149–153, 2006.

[12] A. Napier, R. A. Collins, “Phase behaviour of halogenated metal phthalocyanines”. *physica status solidi (a)*, 144, 91-104, 1994.

[14] R. Bhargava, P.K. Sharma, S. Singh, M. Sahni, A.C. Pandey, N. Kumar, “Switching in structural, optical, and magnetic properties of self-assembled Co-doped ZnO: effect of Co-concentration”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25, 552–559, 2014.

[15] S. Krishnakumar, C.S. Menon, “Optical and electrical properties of vanadium pentoxide thin films”, *Phys. Status Solidi.* 153, 439–444, 1996.

[17] A. Goswami, A.P. Goswami, “Dielectric and optical properties of ZnS films”, *Thin Solid Films.* 16, 175–185, 1973.

[18] A.M. Saleh, S.M. Hraibat, R.-L. Kitaneh, M.M. Abu-Samreh, S.M. Musameh, “Dielectric response and electric properties of organic semiconducting phthalocyanine thin films”, *J. Semicond.* 33, 082002, 2012.



Fabrication and Characterization of Optical and Electrical properties of BrInPcs Sandwich Nanostructures

Mohammad Esmaeil Azim Araghi¹, Marzieh Akbari*^{1,2}

¹Faculty of Physics, Kharazmi University, Tehran

² Faculty of Physics, University of Science and Technology of Iran, Tehran

Abstract: In this work, we report on the fabrication, morphology, and electrical and optical characterization of sandwich devices of bromo indium phthalocyanine thin film nanostructures in aluminum electrodes using electron beam evaporation in a high vacuum which are promising for sensing applications. We investigate the influence of both parameters of temperature and frequency on the conduction mechanism to determine the transport process of the charge carriers. Result demonstrates that the capacitance and the loss factor decrease with increasing the frequency and increase for high temperatures. The behavior of the capacitance and loss factor fits well with the model of Goswami and Goswami and the results imply the domination of the hopping theory. In addition, analysis of absorption spectrum indicates that the optical band gap energy is 3eV. Furthermore, morphological analysis demonstrates that all films have a smooth surface with homogeneous small crystal grains with a nanoscale size order of 40 ± 10 nm. Thus, temperature and frequency dependent experiments of optical and electrical parameters of the bromo indium phthalocyanine thin film nanostructures show their potential to be employed for developing a multifunction sensor.

Keywords: Electrical and optical properties, Phthalocyanine, Nanostructures.