

УДК 668.813 : 537.311.33

ПОЛУПРОВОДИМОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНОВ *

Ч. Гофман

За последние несколько лет обсуждению электрической проводимости органических молекул был посвящен ряд обзоров¹⁻⁵ и симпозиумов⁶⁻⁸. Среди органических полупроводников особый интерес вызывают фталоцианины, так как они были одними из первых органических материалов, обладающих свойствами, присущими полупроводнику. В настоящем обзоре рассматриваются фталоцианины, фталоцианиновые полимеры и соответствующие энергии термической активации для проводимости.

1. ФТАЛОЦИАНИНЫ

По химии фталоцианина опубликовано несколько хороших обзоров — от кратких и лонгатных введенных⁹⁻¹¹ до более специальных¹²⁻¹⁵.

Металлфталоцианины получают с помощью бурно протекающей реакции при нагревании металла или его соли с ароматическими орто-динитрилами или родственными соединениями. Фталоцианины родст-

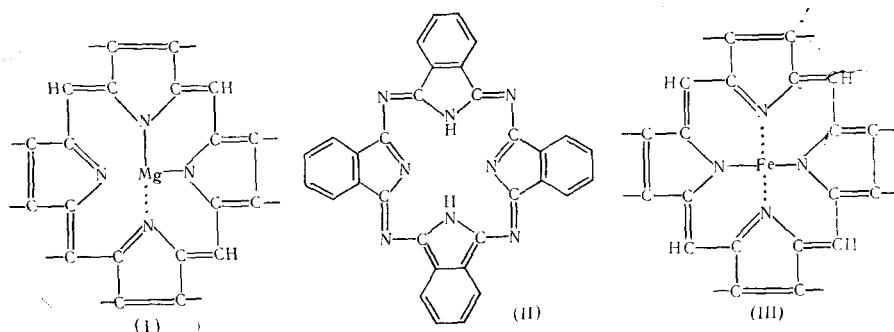


Рис. 1. Структуры порфиринового кольца: (I) — ядро хлорофилла; (II) — фталоцианин; (III) — ядро гемоглобина

венны порфирину, основному ядру хлорофилла и гемоглобина. Фталоцианиновое ядро (азапорфирин) можно получить из ядра порфирина замещением метиновых групп атомами азота. Водородные атомы, присоединенные к центральным атомам азота фталоцианина, могут быть замещены различными металлами. Молекула фталоцианина строго колланарна и тетрадентатна, с четырьмя координирующими атомами азота, расположенными в углах квадрата. Все углерод-азотные связи большого шестнадцатичленного центрального кольца в пределах сотых долей Å

* Перев. с англ. Э. А. Кашутиной из Quart. Revs, 18, 113 (1964).

примерно равны. Во фталоцианине, не содержащем металла, расстояние между углеродом и азотом составляет 1,34 Å, а в никелевом производном¹³ — 1,38 Å. Детальные исследования геометрических конфигураций фталоцианинов можно найти в других работах^{13, 16} (см. рис. 1).

Существование трех полиморфных форм фталоцианина (α , β , γ) подтверждается рентгеновскими исследованиями^{17, 18} и исследованиями ИК спектроскопии^{19, 20}. Из трех форм наиболее устойчивой является β -форма. При нагревании до 300° α - и γ -формы переходят в β -форму. За некоторыми исключениями все электрические измерения фталоцианинов были сделаны на кристаллической β -форме.

2. ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ ПОЛИМЕРЫ

За небольшим исключением, полимеризацию фталоцианина проводили с целью получения красителей, диэлектрических пленок или материалов, имеющих высокую термическую устойчивость. Интерес к электрическим свойствам фталоцианиновых полимеров был несколько ограничен трудностями, встретившимися при выделении, очистке и идентификации фталоцианиновых полимеров^{21–23}.

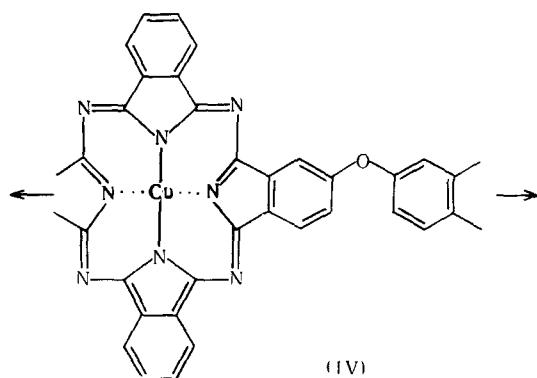


Рис. 2. Предполагаемое повторяющееся звено линейного полимерного фталоцианина меди из нитрила фталевой кислоты, 3,3',4,4'-тетрациандифенилового эфира и меди²⁴

a. Димеры и тримеры. Соконденсация 3,3',4,4'-тетрациандифенилового эфира и нитрила фталевой кислоты с медной бронзой приводит к образованию продукта, в котором полимеризация не проходит далее димерной или тримерной формы²⁴. Димер фталоцианина меди получен реакцией диангидрида пиromеллитовой кислоты с фталевым ангидридом²². Степень полимеризации этого материала была определена из предположительных расчетов, основанных на соотношении реагентов.

б. Линейные полимеры. Линейные полимерные фталоцианины получены реакцией фталевого ангидрида и медной соли с пиромеллитовой кислотой или 3,3',4,4'-тетракарбоксицианофениловым эфиром в расплаве мочевины^{25, 26}. В обоих реакциях полученные линейные полимеры растворяются растворителями, в которых мономерный фталоцианин меди и плоскостные полимеры фталоцианина слабо растворимы или нерастворимы совсем. Для некоторых линейных полимеров была оценена их длина: они содержат 7—8 фталоцианиновых звеньев²⁶ (см. рис. 2).

в. *Плоскостные полимеры.* В большинстве фталоцианиновых полимеров мономерные единицы расположены в двух измерениях. Эти полимеры, нерастворимые в органических растворителях, растворяются в концентрированной серной кислоте. Взаимодействие металла или его соли и мочевины с пиromеллитовой кислотой²³, диангидридом пиromеллитовой кислоты²⁷ или нитрилом пиromеллитовой кислоты²¹ приводит к образованию плоских полимеров, состоящих по оценкам из 10 звеньев, 3÷34 звеньев и 5 звеньев, соответственно. Пространственный полимер

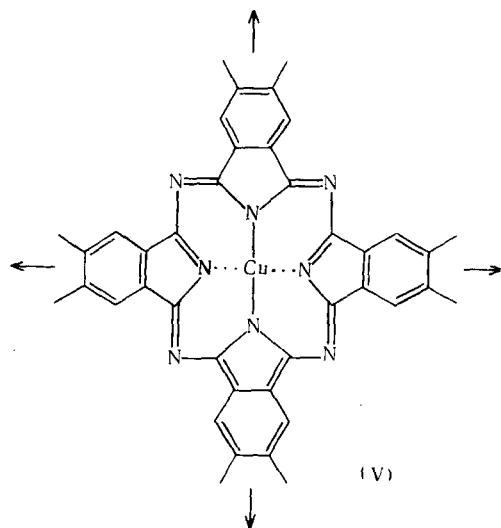


Рис. 3. Предполагаемое повторяющееся звено планарного полимера фталоцианина меди из нитрила пиромеллитовой кислоты, мочевины и хлорида меди²¹

фталоцианина меди получен при реакции фталевого ангидрида, диангидрида пиromеллитовой кислоты, мочевины и хлористой меди²². Используя исходные материалы более высокого молекулярного веса, можно синтезировать другие плоские полимеры фталоцианина. Полимерные фталоцианины меди плоского типа получены нагреванием 3,3',4,4'-тетрациандифенил- или дифенил-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислот, обладающих энергией термической активации E для проводимости. Хотя (см. рис. 3).

3. ПРОВОДИМОСТЬ ФТАЛОЦИАНИНОВ

В 1948 г. Или²⁹ и Вартанян³⁰, независимо друг от друга, обнаружили, что фталоцианины имеют более низкое электрическое удельное сопротивление, чем большинство органических веществ. Удельное сопротивление ρ фталоцианина является функцией температуры и выражается уравнением

$$\rho = \rho_0 \exp(E/kT) \quad (1)$$

Равенство (1) типично для полупроводниковых материалов, обладающих энергией термической активации E для проводимости. Хотя равенство получено на основе экспериментальных данных, детальная

интерпретация его непроста. Электропроводность молекулярных кристаллов сильно зависит как от молекулярных, так и от межмолекулярных барьеров. Следовательно, энергия термической активации обусловлена обоими этими эффектами²¹. Вообще говоря, энергия термической активации может быть связана с энергией, необходимой для переноса заряда в молекуле. Число переносов пропорционально $\exp(-\epsilon/2kT)$ при условии, что проводимость связана с подвижными электронами, которые переместились на энергетический уровень, больший (в интервале энергии ϵ), чем нижняя граница энергетического уровня. Приблизительная формула для удельной проводимости σ может быть записана как

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\epsilon/2kT) \quad (2)$$

или

$$\rho = \rho_0 \exp(\epsilon/2kT) \quad (3)$$

Для удобства интервал энергии ϵ использован вместо энергии активации E , так как он до некоторой степени аналогичен энергетической щели хорошо известной теоретической модели полосы для неорганических полупроводников. Из-за отсутствия достаточных сведений о межмолекулярном взаимодействии в молекулярных кристаллах трудно сформулировать подходящий механизм для электропроводности в органических твердых телах. Инокуши и Акамату³ дают короткий, но ценный обзор предложенных теорий для механизма переноса заряда между молекулами и обсуждают интерпретацию энергии активации E в эмпирическом уравнении (1), согласно различным концепциям. Из этих теорий в настоящем обзоре будет кратко рассмотрена только теория Или и его сотрудников^{31, 32}.

Согласно Или, удельная проводимость и интервал энергии могут рассматриваться связанными с подвижными π -электронами сопряженной кольцевой структуры фталоцианинов¹, поскольку замещение двух центральных атомов водорода различными металлами оказывает незначительное влияние на электрическую удельную проводимость и величину энергетического интервала³³. π -электроны образуют «электронный газ», который можно рассматривать как облако, распределенное вдоль углерод-азот-углеродного кольца выше и ниже плоскости молекулы фталоцианина.

В нормальном состоянии каждый из более низких энергетических уровней будет занят двумя электронами, причем наивысший занятый уровень определяется числом имеющихся электронов. Все более высокие энергетические уровни будут пустыми. Для того, чтобы в молекуле фталоцианина имела место проводимость, π -электрон должен быть термически или оптически возбужден с наиболее высокого заполненного уровня на самый низкий незаполненный энергетический уровень^{31, 32}. Если n — число π -электронов, составляющих «газ», — нормальное состояние имеет $n/2$ низких энергетических уровней, каждый из которых содержит два электрона. Проводимость связана с переносом электронов с наивысшего занятого уровня, $n/2$, на самый низкий незаполненный уровень, $n/2 + 1$. Эти два уровня разделены энергетическим интервалом ϵ .

Величина энергетического интервала оценивалась методом, сходным с предложенным Куном³⁴ для вычисления поглощения света органическими красителями. Можно, используя определенные упрощения, рассматривать подвижные π -электроны сопряженной цепи как электроны в одномерном ящике и, используя уравнение Шредингера, рассчитать зна-

чения энергии для отдельного π -электрона. В молекулах, в которых π -электроны образуют открытую цепь, интервал энергии ϵ равен

$$\epsilon = \frac{h^2(n+1)}{8ml^2} \quad (4)$$

а для замкнутой цепи

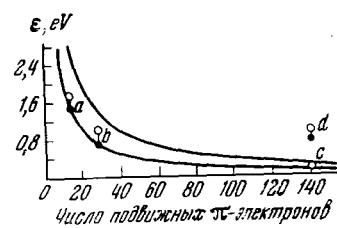
$$\epsilon = \frac{h^2n}{4ml^2} \quad (5)$$

где h — постоянная Планка, n — общее число π -электронов в рассматриваемой цепи, m — масса электрона, l — общая длина цепи. Так как среднее расстояние углерод — азот во фталоцианинах равно 1,36 Å, графическое изображение уравнений (4) и (5) на рис. 4 было сделано с использованием длины цепи l , равной 1,36 n .

Хотя уравнения (4) и (5), по-видимому, просты, их следует применять с большой осторожностью, так как n — число подвижных π -электронов — не обязательно такое же, как и общее число π -электронов в молекуле^{1, 31, 32}. Для использования уравнений требуются некоторые пояснения значений n и l . Величина l для молекулы фталоцианина была найдена Лонсдейлом³⁵ при изучении анизотропии диамагнитной восприимчивости, из этого значения можно получить также и n . Метод Лонсдейля дает $l=18,8$ Å, которое является окружностью большого центрального замкнутого кольца с числом подвижных π -электронов n , равным 14.

Это обсуждение механизма проводимости фталоцианинов основано на рассмотрении лишь одной молекулы, безотносительно к процессу межмолекулярной проводимости. На молекулярном уровне высоко сопряженные молекулы, такие как фталоцианины и ароматические углеводороды, могут рассматриваться как превосходные проводники, так как нет механизма рассеивания, мешающего потоку электронов вокруг молекулярного кольца². Очевидно, что действительными ограничительными ступенями в большей части процесса проводимости является перенос электронов от кристалла к кристаллу и передвижение электронов от одной молекулы к следующей.

Значения интервала энергии ϵ , полученные для различных фталоцианинов, приведены в табл. 1. Расхождения в значении ϵ для данного фталоцианина могут быть связаны с чистотой образца и методикой измерений. Или¹ связывал более высокие значения интервала энергии в своих первоначальных измерениях²⁹ с межкристаллическим сопротивлением слабо упакованных порошков фталоцианина¹, и его последние измерения были сделаны с использованием уплотненных образцов для сведения этого фактора к минимуму³². Так как большинство измерений удельного сопротивления фталоцианинов проводят на уплотненных порошках, то межкристаллическое сопротивление уменьшают использованием спрессованных образцов. Удельное сопротивление спрессованных фталоцианиновых порошков заметно не изменяется после того, как достигнуто давление³¹ 80 кг/см², поэтому было сделано допущение, что это ограничивающее значение является истинным сопротивлением материала¹.



Рист. 4. Экспериментальные значения ϵ и уравнения Или (по Или). Кривые a и b рассчитаны с помощью уравнений (4) и (5) соответственно ($a=1$; $b=22$; $c=21$; $d=23$)

ТАБЛИЦА I
Значения энергетического интервала мономерных фталоцианинов

ϵ (eV)	Вид образца	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Атмосфера	Ссылки на литературу
Фталоцианины				
2,39	Слабо упакованные кристаллы	300—400	H_2	29
0,87	Пленка, нанесенная на кварц	10—100	вакуум	30
0,90	Пленка, нанесенная на кварц	10—100	O_2	30
2,39	Слабо упакованные кристаллы	300—500	H_2, N_2	31
1,10	Компактный, 80 kg/cm^2	300—500	H_2, N_2	31
1,44—1,87	Единичный кристалл, возогнанная пленка	25—160		37
1,40—2,00	Единичный кристалл, пленка	25—420	He	38
1,49	Компактный, 0,5 kg/cm^2	150—350	вакуум	32
1,73	Пленка		очищенная от O_2	36
1,30	Возогнанная пленка		вакуум	39
1,71	Единичный кристалл	50—390	N_2	33
1,80	Компактный, 80 kg/cm^2	200—350	N_2	40
1,50—1,70	(Сумма измерений)			1
0,50	Компактный, α -форма	60—170	N_2	40
Фталоцианины меди				
2,60	Слабо упакованные кристаллы	300—470	H_2	29
1,20	Пленка, нанесенная на кварц	10—100	вакуум	30
0,82	Пленка, нанесенная на кварц	10—100	O_2	30
1,85	Единичный кристалл, возогнанная пленка	25—160		37
2,10	Слабо упакованные кристаллы	300—500	H_2, N_2	31
1,20	Возогнанная пленка		вакуум	39
1,64	Пленка		очищенная от O_2	36
1,64	Единичный кристалл	50—390	N_2	33
1,79	Слабо упакованные кристаллы	25—340	N_2	23
Хлорированный фталоцианин меди				
1,86	Слабо упакованные кристаллы		N_2	23
Фталоцианин никеля				
1,60	Единичный кристалл	50—390	N_2	33
Фталоцианин кобальта				
1,60	Единичный кристалл	50—390	N_2	33
Фталоцианин платины				
1,52	Слабо упакованные кристаллы		N_2	23
Фталоцианин магния				
0,78	Пленка на кварце	10—100	вакуум	30
0,47	Пленка на кварце	10—100	незначит. O_2	30
1,20	Пленка, возогнанная пленка			37
Фталоцианин цинка				
1,51	Пленка		очищенная от O_2	36

Вартанян отверг значения ϵ , которые он сначала опубликовал ³⁰, на том основании, что пленки содержали примеси кислорода ³⁶. Его ранняя работа была подвергнута критике, так как измерения были проведены в низкотемпературном интервале, в котором проводимость примесей могла быть важным фактором ¹. Так как образец представлял собой

тонкую пленку, втертую в кварцевую поверхность, центрами примесей могли быть сдвиги.

За одним исключением, значения интервалов энергии для фталоцианинов были получены измерением удельных сопротивлений устойчивой β -кристаллической формы. Из широкого круга экспериментальных работ, в которых использовались различные методики и образцы, можно сделать вывод, что значение интервала энергии β -формы фталоцианина лежит между¹ 1,5 и 1,7 eV. Имеется сообщение о значительно меньшем (0,5 eV) значении интервала энергии α -модификации самого фталоцианина⁴⁰. Или и Парфит³² сообщают, что удельная проводимость α -формы приблизительно в 10 раз больше, чем удельная проводимость β -формы, тогда как Уиксн и Ньюкирк⁴⁰ пишут, что удельная проводимость α -формы более, чем в 100 000 раз больше удельной проводимости β -формы при температуре перехода.

Удельная проводимость фталоцианиновых полимеров была исследована при попытках уменьшить значения интервалов энергии, характерных для отдельных фталоцианиновых единиц. В табл. 2 приведены зна-

ТАБЛИЦА 2

Значения энергетического интервала для пресспорошков полимерного фталоцианина меди

Степень полимеризации	ϵ , eV	Вид образца	Атмосфера	Ссылки на литературу
1	1,50—1,70	Среднее значение	вакуум	1
2	0,70—1,00	Ниже 7,000 кг/см ²		22
5	0,42—0,26	1,400—14,000 кг/см ²	вакуум	21
10	0,81—0,95	Слабо упакованные кристаллы	N ₂	23

чения интервала энергии ϵ для нескольких фталоцианиновых полимеров. Трудности, связанные с очисткой полимеров, а также недостаток практических методов определения размеров полимера осложняют интерпретацию этих результатов. Из-за этих трудностей, определение степени полимеризации является, в лучшем случае, приблизительным. Лаутон и МакРитчи²² оценивали размер полимерной единицы из возможности расчетов, основанных на соотношении относительных количеств реагентов. Фельмайер и Вольф²³ использовали результаты элементарного анализа и теоретические расчеты для определения степени полимеризации. Используя измеренные значения ϵ и уравнение Или^{1, 31} Эпштейн и Вилди²¹ установили, что полимер содержит пять фталоцианиновых звеньев, имеющих 140 л-электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Eley, Research, **12**, 293 (1959).
2. Garrett, Semiconductors, ed. Hannay, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1959.
3. Inokuchi, Akamatsu, Solid State Physics, ed. Seitz, Turnbull, Academic Press, N. Y., 1961, Vol. XII.
4. Boldenick, Organic Semiconductors, Literature Survey, Rept. № 56-RL-1490, General Electric Co., U. S. A., 1956.
5. Brown, Aftergut, Investigation of Organic Semiconductors, Rept. № 59-469, General Electric Co., U. S. A., 1959.
6. Proceedings of the Princeton University Conference on Semiconduction in Molecular Solids, ed. Pohl, Ivy-Curtis Press, Philadelphia, 1960.
7. Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids, eds. Kallmann and Silver, Interscience Publ. Inc., N. Y., 1961.

* В английском тексте не приведены инициалы авторов.

8. Organic Semiconductors, eds. Brophy, Buttrey, Macmillan, N. Y., 1962.
9. Dahler, Ind. Eng. Chem., **31**, 839 (1939).
10. Linstead, Thorpe's Dictionary of Applied Chemistry, 4th edn., Longmans, Green and Co., London, 1949, Vol. IX, pp. 617—620.
11. Johnson, Encyclopedia of Chemical Technology, eds. Kirk, Othmer, Interscience, N. Y., 1953, Vol. X, pp. 607—611.
12. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, N. Y., 1952, Vol. II, pp. 1118—1142.
13. Robertson, Organic Crystals and Molecules, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
14. Lubs, The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1955, pp. 577—624.
15. Gerstner, Die Chemie der Applikation von Komplexfarbstoffen, Akademie-Verlag, Berlin, 1959, pp. 187—195.
16. Barrett, Dent, Lindstead, J. Chem. Soc., **1936**, 1719.
17. Susich, Analyt. Chem., **22**, 426 (1950).
18. Karasek, Decius, J. Am. Chem. Soc., **74**, 4716 (1952).
19. Ebert, Gottlieb, Там же, **74**, 2806 (1952).
20. Сидоров, Котляр, Оптика и спектроскоп., **11**, 175 (1961).
21. Epstein, Wildi, J. Chem. Phys., **32**, 324 (1960).
22. Lawton, McRitchie, Research on Thermostable Molecules and Polymers, Rept. № 57—642, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 1957.
23. Felmayer, Wolf, J. Electrochem. Soc., **105**, 141 (1958).
24. Marvel, Martin, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6600 (1958).
25. Marvel, Rassweiler, Там же, **80**, 1197 (1958).
26. Rassweiler, Diss. Abs., **18**, 403 (1958).
27. Drinkard, Diss. Abs., **17**, 499 (1957).
28. High Temperature Dielectric Film, Final Report for Contract DA 36-039-sc-87, Sprague Electric Co., North Adams, Mass., U. S. A., 1952.
29. Eley, Nature, **162**, 819 (1948).
30. Вартанян, ЖФХ, **22**, 769 (1948).
31. Eley, Parfitt, Perry, Taysum, Trans. Faraday Soc., **49**, 79 (1953).
32. Eley, Parfitt, Trans. Faraday Soc., **51**, 1529 (1955).
33. Fielding, Gutman, J. Chem. Phys., **26**, 411 (1957).
34. Khun, J. Chem. Phys., **17**, 1198 (1949).
35. Lonsdale, Proc. Roy. Soc., A, **159**, 149 (1937).
36. Вартанян, Карапович, ДАН, **111**, 561 (1956).
37. Kleitman, Electrical Properties of Phthalocyanines, Report PB III, 419, U. S. Dept. of Commerce, Office of Tech. Service, Washington, 1953.
38. Kleitman, Goldsmith, Phys. Rev., **98**, 1544 (1954).
39. Baba, Chitoku, Nitta, Hokkaido Daigaku Ōyō Denki Kenkyūjo Iho, **8**, 127 (1956); C. A., **51**, 9297f (1957).
40. Wihksne, Newkirk, J. Chem. Phys., **34**, 2184 (1961).