





## Dopaje de un semiconductor orgánico basado en ftalocianina de silicio Doping of a silicon phthalocyanine based organic semiconductor

E. I. Sandoval-Plata <sup>a,\*</sup>, R. Ballinas-Indili <sup>b</sup>, C. Álvarez-Toledano <sup>b</sup>, M. E. Sánchez-Vergara <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Ingeniería, Universidad Anáhuac México, 52786, Huixquilucan, Estado de México, México.

<sup>b</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional, 04510, Coyoacán, Ciudad de México, México.

### Resumen

Tradicionalmente, los compuestos orgánicos han sido considerados aislantes eléctricos. Sin embargo, el estudio de los semiconductores orgánicos ha llevado al desarrollo de alternativas al silicio semiconductor, basadas en moléculas  $\pi$ -conjugadas tales como las ftalocianinas. En el presente estudio, se llevó a cabo un dopaje químico sobre el dicloruro de ftalocianina de silicio ( $\text{SiPcCl}_2$ ), con un ácido dieninoico con sustituyente bromuro,  $\text{Br}^-$  (BrDAC). El semiconductor orgánico dopado fue sublimado al alto vacío y depositado sobre diferentes sustratos, para llevar a cabo una caracterización estructural, óptica, y eléctrica como película delgada. Para la caracterización estructural se realizó espectroscopía infrarroja, y se evaluaron parámetros ópticos como la transmitancia y absorbancia, obtenidos mediante espectroscopía ultravioleta-visible. A partir de estos resultados se determinaron por medio del modelo de Tauc, las brechas energéticas. Finalmente, se fabricaron dispositivos eléctricos simples: ITO/ $\text{SiPcCl}_2$ -BrDAC/Ag que fueron caracterizados eléctricamente, para determinar el comportamiento cuando la película semiconductor  $\text{SiPcCl}_2$ -BrDAC forma parte de un dispositivo simple.

**Palabras Clave:** Semiconductor orgánico, Ftalocianina de silicio, Película, Propiedades ópticas, Propiedades eléctricas.

### Abstract

Traditionally, organic compounds have been considered electrical insulators. However, the study of organic semiconductors has led to the development of alternatives to semiconductor silicon, based on  $\pi$ -conjugated molecules such as phthalocyanines. In the present study, chemical doping was carried on silicon phthalocyanine dichloride ( $\text{SiPcCl}_2$ ), with a bromide  $\text{Br}^-$  substituted dienynoic acid (BrDAC). Resulting doped organic semiconductor was high-vacuum sublimated and deposited onto different substrates as a means to conduct structural, optical, and electric characterization as thin film. For structural characterization, infrared spectroscopy was carried out, and optical parameters were reviewed, such as transmittance and absorbance, obtained by ultraviolet-visible spectroscopy. From these results, energy gaps were determined making use of Tauc's model. Finally, simple electrical devices: ITO/ $\text{SiPcCl}_2$ -BrDAC/Ag were fabricated and electrically characterized, to assess the behavior when thin semiconductor film  $\text{SiPcCl}_2$ -BrDAC is part of a simple device.

**Keywords:** Organic semiconductor, Silicon phthalocyanine, Film, Optical properties, Electrical properties.

### 1. Introducción

La producción de semiconductores es uno de los factores más importantes de los que depende la industria electrónica actual. Tradicionalmente, materiales inorgánicos como el silicio y el GaAs, han sido los más empleados en la electrónica de estado sólido para la generación de semiconductores tipo- $p$  y tipo- $n$ . Sin embargo, su producción no ha sido fácil debido a los procesos especializados, costosos y contaminantes que requieren. Adicionalmente, su uso presenta una alta ineficacia en aplicaciones fotovoltaicas, dado a su elevado precio. Lo

anterior ha dado lugar a la investigación y propuesta de semiconductores orgánicos (SO), como posibles alternativas y complemento al silicio y al resto de los semiconductores inorgánicos, así como en la producción de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. A pesar de sus limitaciones en el transporte de cargas eléctricas, en comparación a los semiconductores tradicionales, los SO han demostrado ser sustitutos viables al silicio, por sus menores costos de producción con procesos más sencillos, menor contaminación. Por esto mismo, en aplicaciones fotovoltaicas, si bien los SO tienen una menor eficiencia respecto a los materiales

\*Autor para la correspondencia: esandoval@anahuac.mx

Correo electrónico: esandoval@anahuac.mx (Emilio-Iván Sandoval-Plata), ricardo\_snf.49.ers@hotmail.com (Ricardo Ballinas-Indili), cecilio@unam.mx (Cecilio Álvarez-Toledano), elena.sanchez@anahuac.mx (María-Elena Sánchez-Vergara).

inorgánicos, con valores máximos confirmados de 19.2% en comparación a 29.1% de GaAs (Green *et al.*, 2023), los requerimientos de superficie de estos dispositivos implican mayores extensiones del material, por lo que los SO son más factibles por su bajo costo por área. Asimismo, tiene aplicación en la electrónica flexible, que es de especial interés para el reemplazo de placas de circuito rígidas, por dispositivos con capacidades de flexión, compresión, estiramiento, torsión y deformación en general; conservando el rendimiento eléctrico del material. Esto abre las posibilidades de su aplicación en dispositivos portátiles, implantables, sensores biológicos y para diversos usos médicos (Ling *et al.*, 2018).

A diferencia de los semiconductores inorgánicos, los SO se basan en mecanismos distintos para la transferencia de cargas dentro de su estructura, debido a que no requieren de una estructura cristalina ordenada (Manousiadis *et al.*, 2020). Los SO requieren de una estructura conjugada, ya que sus orbitales  $\pi$  estabilizan las cargas por efecto resonante, y facilitan su transporte por la superposición entre orbitales (Newman *et al.*, 2004), (Dou *et al.*, 2015). No obstante, el éxito de los materiales orgánicos en su uso como semiconductores, radica en el proceso de dopaje químico. A pesar de que en un importante número de moléculas orgánicas no es necesario el dopaje para exhibir un comportamiento semiconductor, este proceso puede facilitar el transporte de cargas. La presencia de un dopante modifica la disposición de orbitales HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO- (orbital molecular más bajo no ocupado) dentro de la estructura del material, dependiendo de los sistemas electro-donadores o electro-atractores del dopante, lo que modifica la capacidad de dicho transporte cargas, permitiendo el cambio de comportamiento a semiconductor tipo-*p* o tipo-*n* respectivamente (Lüssem *et al.*, 2012). La obtención de películas de SO es fundamental, si se requiere que este tipo de materiales sea utilizado en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos.

De entre los diversos SO utilizados para uso alternativo al silicio en optoelectrónica y en dispositivos fotovoltaicos, las ftalocianinas (Fts) son una opción viable. Las Fts son moléculas hetero-macrocíclicas, análogos sintéticos de las porfirinas. Su estructura se compone de cuatro unidades de isoindol enlazadas mediante puentes de imina, las cuales presentan aromaticidad, debido a su configuración de 18 electrones  $\pi$  que fomenta la agregación en pilas moleculares de gran orden (McKeown, 1998), (Torres, 2006). La unión de estas unidades da lugar a una formación de un anillo con cavidad interna, y con capacidad de alojar alrededor de 70 iones elementales distintos. En el caso de la incorporación de uno o dos cationes metálicos mediante la síntesis del macrociclo, o por oxidación del dianión  $\text{Ft}^{2-}$ , derivados metálicos de la ftalocianina (MFts) pueden ser sintetizados (McKeown, 1998). De entre las MFts, la ftalocianina de silicio (SiFts) además de contar con mayor estabilidad Si-N, presenta posibilidades adicionales en comparación con la mayoría de las MFts, debido a su núcleo de silicio hexacoordinado, que permite posiciones axiales  $\alpha$  y  $\beta$  de sustituyentes en adición a sus posiciones periféricas (Mitra y Hartman, 2021), (Joyner y Kenney, 1962). Asimismo, estos sustituyentes axiales modifican la planaridad de la molécula, lo que disminuye su capacidad de agregación y reduce su hidrofobicidad (Mitra y Hartman, 2021). Es por lo anterior; que este trabajo se enfoca

en el dopaje químico del dicloruro de ftalocianina de silicio ( $\text{SiPcCl}_2$ ), con el dopante tipo-*n*: ácido (2E, 4Z)-5-(4-bromofenil)-7-fenilhepta-2, 4-dien-6-inoico (BrDac), para su posterior depósito en película delgada, su caracterización química y topográfica, así como también; la evaluación de sus propiedades optoelectrónicas.

## 2. Metodología

El dicloruro de ftalocianina de silicio ( $\text{SiPcCl}_2$ :  $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Si}$ ) fue obtenido de Sigma Aldrich (~85% de pureza). El ácido (2E, 4Z)-5-(4-bromofenil)-7-fenilhepta-2, 4-dien-6-inoico (BrDac) fue obtenido según los procesos reportados previamente por algunos de los autores de este trabajo (Ballinas-Indili *et al.*, 2020). Se realizó un dopaje químico entre una mezcla  $\text{SiPcCl}_2$  y BrDac, preparada bajo la proporción 2:1 respectivamente en metanol. Dicha síntesis fue llevada a cabo en un reactor Monowave 50 a temperatura, presión, y tiempo controlado; operado mediante un vial de vidrio de borosilicato, cerrado manualmente por una cubierta, con un sensor de temperatura y presión integrada de 20 bar. El reactor se estabilizó por 30 minutos a esas condiciones y posteriormente la temperatura y presión del sistema fueron colocadas a condiciones atmosféricas normales. El producto de la reacción fue lavado con metanol y filtrado al vacío, obteniendo así el semiconductor en polvo. Este semiconductor dopado ( $\text{SiPcCl}_2$ -BrDac), así como sus precursores  $\text{SiPcCl}_2$  y BrDac fueron analizados estructuralmente con el objetivo de confirmar el correcto proceso de dopaje mediante espectroscopía IR, con un espectrómetro Nicolet iS5-FTIR en pastillas de KBr grado espectroscópico, en longitudes de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Asimismo, los análisis de absorbancia y transmitancia óptica se realizaron en un espectrofotómetro Genesys 10S Ultravioleta-Visible sobre disoluciones de  $\text{SiPcCl}_2$ -BrDac,  $\text{SiPcCl}_2$  y BrDac en metanol, en el rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm. Para la caracterización óptica y eléctrica del semiconductor  $\text{SiPcCl}_2$ -BrDac, se depositó una película delgada mediante el método de sublimación al alto vacío en cuatro sustratos: silicio monocristalino tipo-*n* de alta resistividad (100-3000  $\Omega$  cm), vidrio Corning, sustrato de vidrio recubierto con óxido de indio y estaño (ITO:  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SnO}_2)_x$ ) (15-25  $\Omega/\text{sq}$ ), y también se empleó como sustrato tereftalato de polietileno recubierto con el óxido de indio y estaño (PET-ITO) (60  $\Omega/\text{sq}$ ). Con respecto a estos sustratos, el de silicio se lavó con solución *p* (10 mL HF, 15 mL  $\text{HNO}_3$ , 300 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) y los sustratos de vidrio Corning y vidrio-ITO en procesos secuenciales en baño ultrasónico en cloroformo ( $\geq 99.9\%$  de pureza), metanol ( $\geq 99.9\%$  de pureza), y acetona ( $\geq 99.5\%$  de pureza). El proceso de sublimación se llevó a cabo dentro de una cámara de alto vacío, integrada con una bomba mecánica para un vacío inicial de  $10^{-3}$  Torr, y una bomba turbomolecular para el vacío final de  $10^{-6}$  Torr. El semiconductor fue colocado en forma de polvo dentro de un crisol de tantalio, y se calentó hacia su fase gaseosa, depositándose sobre los sustratos a temperatura ambiente, con una tasa de deposición de 5.1  $\text{\AA}/\text{s}$ . Asimismo se registró un espesor final de 108  $\text{\AA}$ , utilizando un monitor de microbalanza de cuarzo de alta resolución, conectado a un sensor de espesor. Posteriormente se realizó un análisis de espectroscopía IR para confirmar la ausencia de degradación química durante el proceso de sublimación de la película sobre

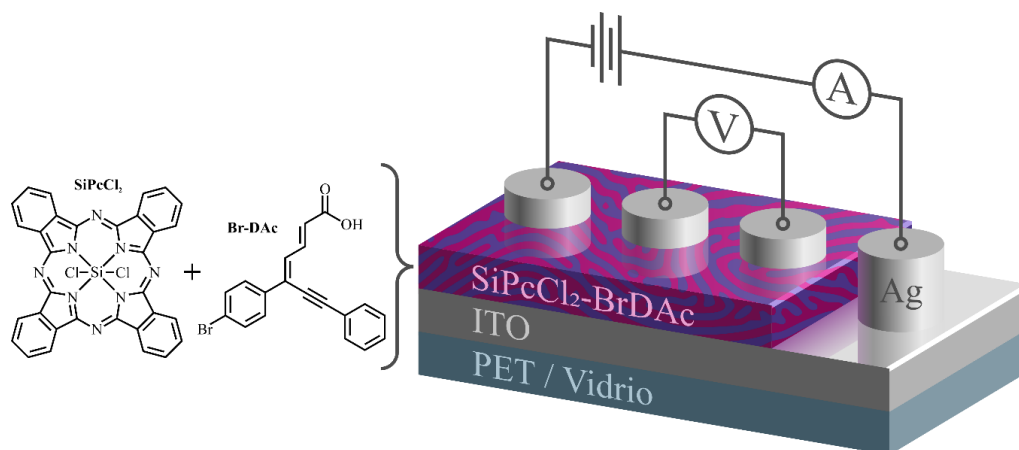


Figura 1: Dispositivo con película SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc para caracterización eléctrica.

silicio. Se midieron las características topográficas, así como propiedades mecánicas con un microscopio de fuerza atómica Nano AFM con una plataforma Ntegra para la película sobre el sustrato de silicio. Con el objetivo de calcular el bandgap óptico, se midió el espectro UV-Vis de 190 a 1100 nm. Los parámetros obtenidos fueron la absorbancia y transmitancia del semiconductor sobre sustrato de vidrio, utilizando un espectrofotómetro UV-vis 300 Unicam.

Para la caracterización del comportamiento eléctrico del semiconductor, se fabricaron dispositivos simples conforme a la Figura 1, de tal forma que el ITO actuó como ánodo y los nodos de Ag sobre la película de SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc como cátodo. Dichos dispositivos se midieron utilizando el método colineal de cuatro puntas, mediante una fuente de voltaje programable Keithley 4200-SCS-PK1 con un pico-amperímetro de rango automático, bajo iluminación controlada por un circuito Next Robotics. Las condiciones de iluminación se dieron empleando LEDs de las siguientes características: UV (2.70 eV,  $\lambda=460$  nm), azul (2.64 eV,  $\lambda=470$  nm), verde (2.34 eV,  $\lambda=530$  nm), amarillo (2.14 eV,  $\lambda=580$  nm), naranja (2.0 eV,  $\lambda=620$  nm), y rojo (1.77 eV,  $\lambda=700$  nm), además de condiciones de oscuridad y luz natural.

### 3. Análisis y Discusión

#### 3.1. Caracterización estructural

Con el fin de analizar las transiciones electrónicas del semiconductor SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc, se realizó un estudio espectroscópico UV-Vis en solución. Las ftalocianinas son compuestos de gran estabilidad óptica los cuales absorben radiación correspondiente a la porción visible del espectro electromagnético. Debido a esto su espectro de absorción presenta dos bandas notables, la banda *Q* ubicada alrededor de las longitudes de onda del rojo del espectro, y la banda *B* en la región cercana al UV (Rodríguez-Gómez *et al.*, 2014). La banda *Q* se relaciona con el salto  $\pi \rightarrow \pi^*$  entre los orbitales frontera HOMO-LUMO entre orbitales de simetrías  $a_u$  y  $b_g$  (Touka *et al.*, 2013), (El-Nahass *et al.*, 2005), (Cranston y Lessard, 2021), (Darwish *et al.*, 2021), (Özçeşmeci *et al.*, 2014), y la banda *B* se debe a transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  de mayor energía desde orbitales ocupados de simetrías  $b_u$  y  $a_u$  en energías menores al LUMO (Rodríguez-Gómez *et al.*, 2014), (El-Nahass *et al.*, 2005), (Cranston y Lessard, 2021), (Darwish *et al.*, 2021), (Özçeşmeci *et al.*, 2014). Dichas bandas

*Q* y *B* se localizan entre 590–690 nm, y 310–370 nm respectivamente, de acuerdo con el espectro en metanol mostrado en la Figura 2. En este espectro es también notable la presencia del dopante BrDAc, pues este produce una mayor absorbancia en longitudes de onda entre 300 y 400 nm, que amplifica la banda *B* de la ftalocianina. Es también importante notar una amplificación en la ligera división de la banda *Q* observada en el espectro de SiPcCl<sub>2</sub>. Esto a pesar de no tener relación directa con la absorbancia en el espectro de BrDAc, es potencialmente atribuible al gran tamaño del dopante, cuya presencia altera la orientación de traslape entre las moléculas de ftalocianina y ocasiona una mayor división en la banda.

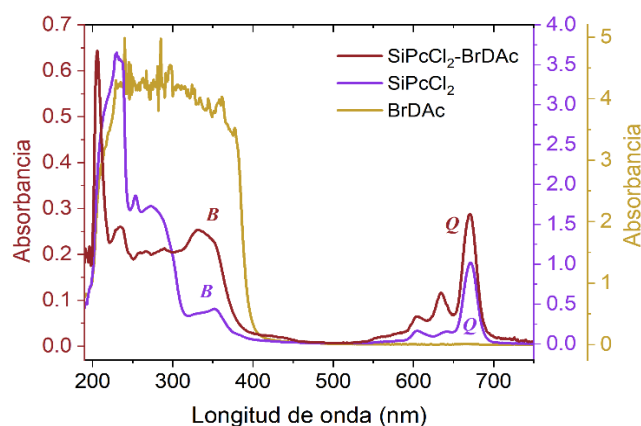


Figura 2: Espectros UV-Vis de SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc y sus precursores SiPcCl<sub>2</sub> y BrDAc en soluciones de metanol.

Como confirmación preliminar del proceso de dopaje, se realizó un estudio de espectroscopía IR del semiconductor, así como de sus precursores, cuyos espectros se muestran en la Figura 3. En estos espectros aparecen las señales características de la ftalocianina. La señal en  $1612 \pm 1$  cm<sup>-1</sup> que se asigna a la tensión del enlace C–C del isoindol (Seoudi *et al.*, 2005), (Rodríguez-Gómez *et al.*, 2014), (Touka *et al.*, 2013), (El-Nahass *et al.*, 2014), mientras que aquellas en  $1122 \pm 1$  cm<sup>-1</sup> y  $910 \pm 1$  cm<sup>-1</sup> corresponden a las deformaciones de flexión de C–H en el plano y fuera del plano respectivamente (Seoudi *et al.*, 2005), (Rodríguez-Gómez *et al.*, 2014), (Touka *et al.*, 2013), (El-Nahass *et al.*, 2014). De igual forma se observan las bandas responsables de las vibraciones de tensión en el plano del pirrol del anillo de ftalocianina en  $1335 \pm 1$  cm<sup>-1</sup> y de C–N en el plano del isoindol en  $1165 \pm 1$  cm<sup>-1</sup> (Seoudi *et al.*, 2005), (Rodríguez-Gómez *et al.*, 2014), (Touka *et al.*,

2013), (El-Nahass *et al.*, 2014). Respecto a la presencia del ácido dienoinico BrDAc, se observa en el espectro ampliado de SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc en la Figura 4, señales características correspondientes a las vibraciones de enlaces COO-H en  $2934 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , y alquino interno C=C en  $2194 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  (Ballinas-Indili *et al.*, 2020).

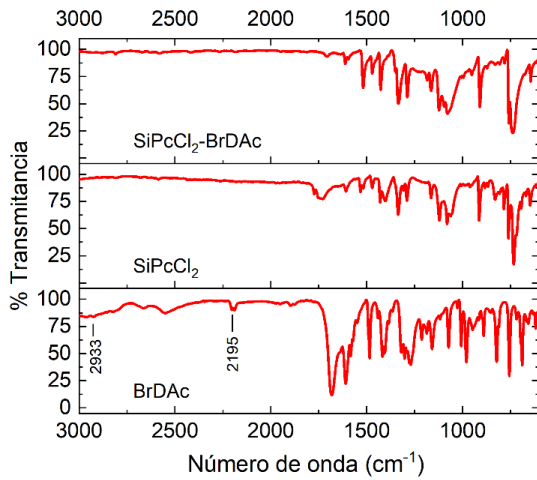


Figura 3: Espectros IR de SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc y sus precursores SiPcCl<sub>2</sub> y BrDAc en pastillas de KBr.

Tras el depósito de la película delgada por el proceso de sublimación, se realizó una caracterización de los principales grupos funcionales de la película SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc sobre silicio, mediante espectroscopia IR. El análisis comparativo de los grupos funcionales de la película coincide con aquellos obtenidos en el espectro en pastilla de KBr. Ambos espectros son mostrados en la Figura 4, y sus bandas características en la Tabla 1. La similitud entre ambos espectros, debido a la presencia de las señales características de ftalocianina y del ácido dienoinico, confirman la ausencia de degradación química tras el depósito, además de mostrar un cambio de forma cristalina. En el espectro en pastilla de KBr, el semiconductor muestra la señal en  $738 \text{ cm}^{-1}$  característica de la forma cristalina  $\alpha$ , sin embargo, en el espectro de la película la señal se desplaza a  $729 \text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la forma cristalina  $\beta$ . Por lo tanto; durante el proceso de sublimación la ftalocianina sufrió un cambio en su formación cristalina polimórfica de  $\alpha \rightarrow \beta$  (Kendall, 1953). Las formas  $\alpha$  y  $\beta$  (ver Figura 5) presentan un ángulo  $\theta = 25^\circ$  y  $45.8^\circ$  respectivamente, comprendido entre la normal a la molécula plana y a un eje  $b$  a lo largo del cual se forman las columnas de apilamiento molecular (Rodríguez-Gómez *et al.*, 2014), (El-Nahass *et al.*, 2005), (Iwatsu, 1988).

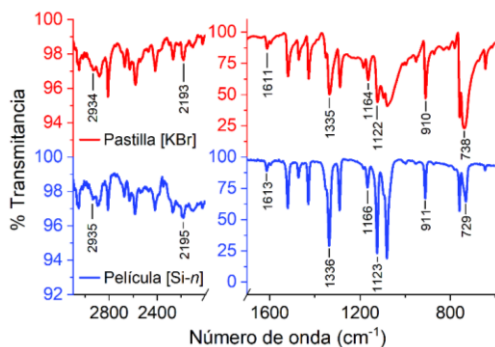


Figura 4: Espectros IR con bandas características de SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc en pastilla de KBr y película delgada sobre Si-*n*.

Tabla 1: Bandas características FT-IR para SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc en pastilla KBr y película delgada sobre Si-*n*

Asignación	SiPcCl <sub>2</sub> -BrDAc Pastilla en KBr	SiPcCl <sub>2</sub> -BrDAc Película en Si- <i>n</i>
$\nu$ (C-H) $\text{cm}^{-1}$	1122, 910	1123, 911
$\nu$ (C-C) $\text{cm}^{-1}$	1611	1613
$\nu$ (C-N) $\text{cm}^{-1}$	1164	1166
$\nu$ (C=N) $\text{cm}^{-1}$	1335	1336
forma ( $\alpha$ , $\beta$ ) $\text{cm}^{-1}$	738 ( $\alpha$ )	729 ( $\beta$ )
$\nu$ (COO-H) $\text{cm}^{-1}$	2934	2935
$\nu$ (C=C) $\text{cm}^{-1}$	2193	2195

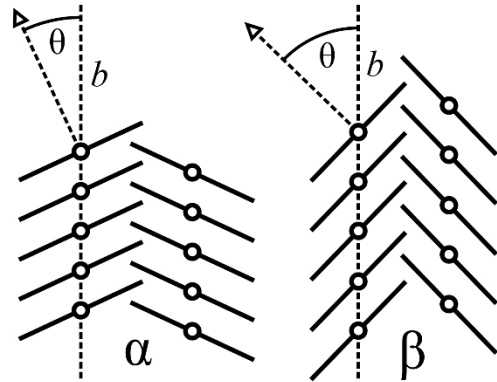


Figura 5. Formas cristalinas alfa ( $\alpha$ ) y beta ( $\beta$ ) de ftalocianina de silicio.

### 3.2. Caracterización de la película semiconductor

Se realizó un estudio topográfico de la película delgada por microscopía de fuerza atómica (MFA) sobre el sustrato de silicio tipo-*n*. Como se muestra en la Figura 6, la película aparenta tener una rugosidad uniforme, sin ningún defecto aparente. Con este estudio se obtuvo que la rugosidad promedio ( $R_a$ ) es de  $6.427 \text{ nm}$ , mientras que la rugosidad cuadrática media (RMS) es de  $8.119 \text{ nm}$ . Por otra parte, tras una revisión de las propiedades mecánicas, se encontró que la película cuenta con una microdureza media de  $7.399$  en la escala de Knoop, lo que indica que el semiconductor no cuenta con una dureza destacable. Asimismo, se registró un esfuerzo máximo soportado de  $4.37 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , que, de igual forma, no representa una propiedad muy notable.

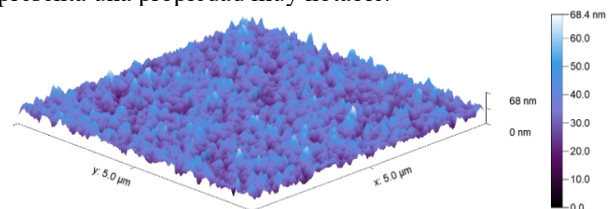


Figura 6: Imagen 3D de microscopía de fuerza atómica (MFA) de la película SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc.

Para determinar los parámetros ópticos como el coeficiente de absorción, la energía del fotón, y el band gap óptico, se estudió la película delgada mediante espectroscopia UV-Vis. En la Figura 7a y 7b se muestran las curvas de la absorbancia y la transmitancia obtenidas respectivamente. Como es de esperarse, ambas gráficas tienen una estructura complementaria, aparentando una simetría vertical, y demostrando la proporcionalidad inversa entre ambos parámetros. En cuanto a la absorbancia, es posible apreciar

diferenciadas y con claridad, a las bandas  $Q$  y  $B$  de la ftalocianina. Sin embargo, dichas bandas se logran ver más pronunciadas que en solución en metanol (véase Figura 2), y se pierde por completo la división en la banda  $Q$ , lo que es atribuible a la alteración de superposición molecular por el cambio de forma cristalina  $\alpha \rightarrow \beta$  tras el depósito en película. En cuanto a la capacidad de absorción, es necesario el cálculo del coeficiente de absorción, pues el orden de magnitud de la absorbancia es dependiente del espesor de la película.

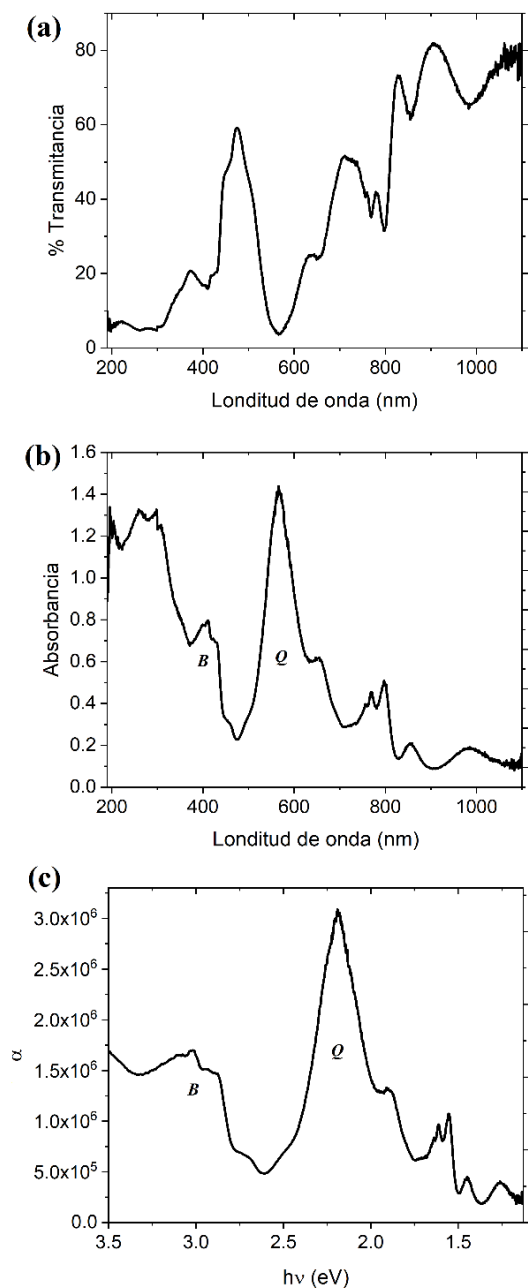


Figura 7: Parámetros ópticos de la película SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc: (a) % de transmitancia, (b) absorbancia, y (c) coeficiente de absorción,  $\alpha$ .

El coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) de la película se obtuvo experimentalmente mediante (1):

$$\alpha = \ln(T/d). \quad (1)$$

Donde  $T$  es la transmitancia de acuerdo con espectro en la Figura 7a, y  $d$  es el espesor de la película registrado en la Tabla

2. Asimismo, se calculó la energía del fotón ( $h\nu$ ), donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia obtenida de (2):

$$\nu = c/\lambda, \quad (2)$$

$\lambda$  es la longitud de onda del espectro UV-Vis y  $c$  es la velocidad de la luz. La Figura 7c muestra el coeficiente  $\alpha$  respecto a  $h\nu$ , en que se pueden apreciar de igual manera las bandas  $Q$  y  $B$  de la ftalocianina. La capacidad de absorción de la película es también un requisito mínimo para su potencial desempeño en dispositivos optoelectrónicos, por su relación a la deslocalización electrónica en su estructura molecular. Para esta película  $\alpha$  se encuentra en el orden de  $10^6 \text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma su potencial como material absorbente en aplicaciones solares y optoelectrónicas (Fazal et al., 2022).

Se calculó la brecha energética (band gap) óptico ( $E^{opt}$ ) e inicial ( $E^{onset}$ ) mediante el uso del gráfico de Tauc mostrado en la Figura 8. Las brechas de energía se calcularon evaluando la intersección con la abscisa en  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  sobre la gráfica de dependencia  $(\alpha h\nu)^2$  respecto a  $h\nu$  correspondiente a las transiciones indirectas permitidas, en oposición a la dependencia  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  de transiciones directas (Tauc, 1968), (Laidani et al., 2008), (Mosk et al., 2008), (Dongol et al., 2008). El valor del intervalo óptico HOMO-LUMO,  $E^{opt}$ , se atribuye a la energía inferior de transición que ocurre por la absorción de un fotón, y  $E^{onset}$  corresponde al inicio de absorción y formación de un par de ligaduras electrón-hueco, o *Excitón Frenkel* (Al-Muntaser et al., 2018), (Tsiper et al., 2018). Los valores de  $E^{onset}$  y  $E^{opt}$  mostrados en la Tabla 2 son similares a los reportados previamente para la ftalocianina pura SiPcCl<sub>2</sub> para transiciones directas permitidas en su forma amorfa (El-Mallah et al., 2020). Debido a lo anterior, es posible calificar al material como un buen semiconductor orgánico.

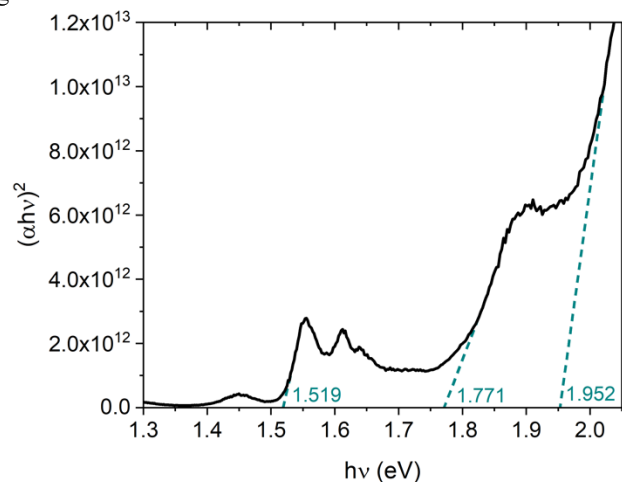


Figura 8: Gráfico de Tauc para transiciones indirectas permitidas

Tabla 2: Espesor, gap inicial y gap óptico para SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc

Espesor (cm)	Gap inicial indirecto (eV)	Gap óptico indirecto (eV)
$1.08 \times 10^{-6}$	1.519	1.952

Para obtener la relación corriente voltaje (I-V), se evaluó el comportamiento eléctrico de la película SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc bajo diferentes condiciones lumínicas. Para ello se manufacturó el dispositivo mostrado en la Figura 1, depositando la película de semiconductor sobre sustratos de vidrio-ITO y PET-ITO, y

añadiendo electrodos de Ag de 0.01 mm de espesor. Las curvas I-V de ambos según la Figura 9 muestran un comportamiento claramente ambipolar en ambos dispositivos, que permite un gran flujo de corriente a través de estos. Esto también indica que independientemente de los roles del ITO y Ag como cátodo o ánodo, la inyección de cargas, huecos o electrones será similar. Al observar el flujo de corriente del dispositivo vidrio-ITO (9a), es posible observar que su orden de magnitud coincide con la corriente reportada para otros dispositivos basados en ftalocianinas ( $10^{-6}$ ) en el mismo rango de voltajes (Zeyada *et al.*, 2008). Asimismo, el flujo de corriente en el dispositivo PET-ITO (9b) es tres órdenes de magnitud mayor al del dispositivo vidrio-ITO, lo que indica un potencial uso del semiconductor orgánico en dispositivos optoelectrónicos flexibles. Respecto al cambio de radiación incidente, en el caso del dispositivo vidrio-ITO se exhibe un mayor flujo de corriente inducida por la luz ambiental, seguida por condiciones de oscuridad, mientras que para el dispositivo PET-ITO se exhibe un mayor flujo por luz ambiental seguida de la incidencia por radiación amarilla. Asimismo, es notable que en este segundo dispositivo no existe algún efecto importante en el flujo de corriente producido por el cambio de la radiación incidente, a diferencia del dispositivo vidrio-ITO, el cual manifiesta claramente una mayor conductividad a mayor voltaje y al ser incidido por luz ambiental, en oposición a cualquier otra condición lumínica. Dicho comportamiento sugiere una potencial aplicación como capa activa de celdas solares, la cual puede aumentar el flujo de corriente, en tipos específicos de radiación.

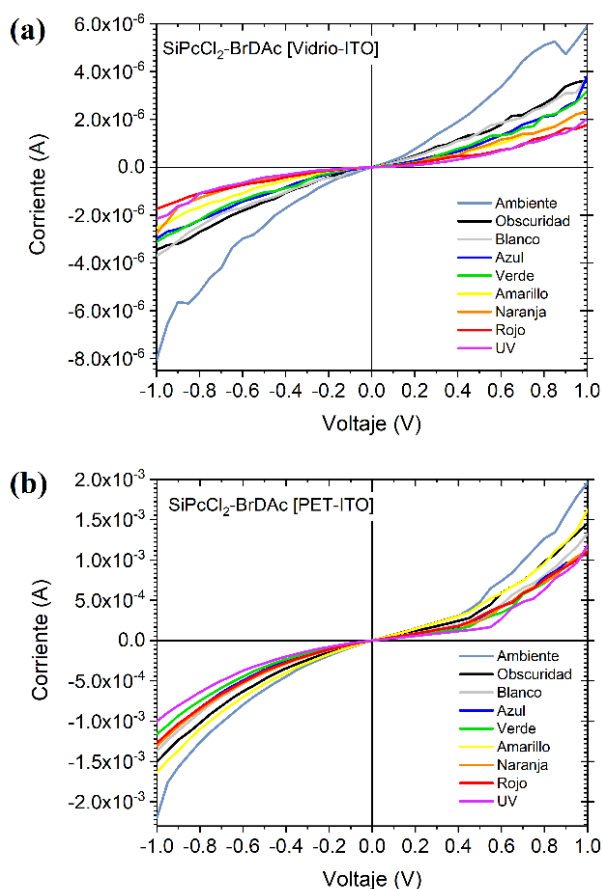


Figura 9. Curvas  $I-V$  para diferentes condiciones lumínicas en dispositivos de película SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc sobre sustratos (a) vidrio-ITO y (b) PET-ITO

#### 4. Conclusiones

El dicloruro de ftalocianina de silicio fue dopado con ácido (2E, 4Z)-5-(4-bromofenil)-7-fenilhepta-2, 4-dien-6-inoico, cuyo sustituyente electro-atractor Br<sup>-</sup> permite el transporte de electrones, volviéndolo un semiconductor tipo *n*. La espectroscopía IR confirmó la ausencia de degradación química y reveló un cambio de estructura  $\alpha$  a estructura  $\beta$  en la formación cristalina polimórfica de la ftalocianina durante su deposición en película delgada. Un estudio topográfico de MFA reveló rugosidades medias Ra y RMS de 6.427 y 8.119 nm respectivamente. Asimismo, se obtuvieron propiedades mecánicas mediante MFA, que demuestran deficientes valores de esfuerzo máximo y dureza ( $4.37 \times 10^{-3}$  Pa y 7.299 HK respectivamente) y, por tanto; indican la necesidad de un mayor desarrollo en la estructura de la película delgada, para posibles aplicaciones como la electrónica flexible.

Espectros UV-Vis de absorbancia y transmitancia, y el subsecuente cálculo del coeficiente de absorción  $\alpha$  en el orden de magnitud de  $10^{-6}$  demuestran la gran capacidad de absorción del semiconductor en sus bandas *Q* y *B*, con potenciales aplicaciones solares y optoelectrónicas. Brechas energéticas  $E^{opt}$  y  $E^{onset}$  fueron obtenidas, con valores de 1.952 y 1.519 eV respectivamente. Lo anterior; además de coincidir con lo previamente reportado para SiPcCl<sub>2</sub>, es indicio de buena semiconductividad del material.

Finalmente, se evaluó la respuesta  $I-V$  de los dispositivos fabricados: ITO/SiPcCl<sub>2</sub>-BrDAc/Ag sobre sustratos de vidrio y PET. En ambos casos se muestra un comportamiento no-lineal, debido al incremento tipo exponencial en el flujo de corriente, en voltajes superiores a 0.4 V. Aunque en ambos dispositivos el semiconductor dopado no cambia en sus valores de brechas energéticas, al ser depositado sobre un sustrato flexible, se incrementa en tres órdenes de magnitud la capacidad de flujo de corriente; lo que posiciona al PET como un mejor sustrato. Asimismo, ambos dispositivos mostraron un mayor flujo de corriente frente a condiciones lumínicas ambientales, lo que sugiere potenciales aplicaciones del semiconductor como capa activa en celdas solares.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen a Valeria López Valenzuela por su ayuda en mediciones de MFA. María Elena Sánchez Vergara agradece el apoyo económico de la universidad Anáhuac México, proyecto número PI0000067.

#### Referencias

- Al-Muntaser, A.A., El-Nahass, M.M., Oraby, A.H., Meikhal, M.S., Zeyada, H.M., (2018). Structural and optical characterization of thermally evaporated nanocrystalline 5,10,15,20-tetraphenyl-21H,23Hporphine manganese (III) chloride thin films, *Optik* 167 204–217. DOI: 10.1016/j.ijleo.2018.04.041
- Ballinas-Indili, R., Sánchez-Vergara, M.E., Toscano, R.A., Álvarez-Toledano, C., (2020). Synthesis, Doping and Characterization of new Molecular Semiconductors Containing (2E, 4Z)-5, 7-diphenylhepta-2, 4-dien-6-ynoic acids, *J Inorg. Organomet. Polym.* 30 2509–2519. DOI: 10.1007/s10904-019-01430-7

- Cranston, R.R., Lessard, B.H., (2021). Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties, *RSC. Adv.* 11 (35) 21716–21737. DOI: 10.1039/D1RA03853B
- Darwish, A.A.A., Helali, S., Qashou, S.I., Yahia, I.S., El-Zaidia, E.F.M., (2021). Studying the surface morphology, linear and nonlinear optical properties of manganese (III) phthalocyanine chloride/FTO films, *Phys. B: Condens. Matter* 622 413355. DOI: 10.1016/j.physb.2021.413355
- Dongol, M., El-Nahass, M.M., El-Denglawey, A., Elhady, A.F., Abuelwafa, A.A., (2012). Optical Properties of Nano 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-Prophyrin Nickel (II) Thin Film, *Curr. Appl. Phys.* 12 (4) 1178–1184. DOI: 10.1016/j.cap.2012.02.051
- Dou, L., Liu, Y., Hong, Z., Li, G., Yang, Y., (2015). Low-bandgap near-IR conjugated polymers/molecules for organic electronics, *Chem. Rev.* 115 (23) 12633–12665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00165
- El-Mallah, H.M., El Salam, M. A., ELesh, E., El- Damhogi, D.G., (2020). Thermal annealing effect on the structural and optical characteristics of silicon phthalocyanine dichloride thin films, *Optik*, 200, 163459. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.163459
- El-Nahass, M.M., Abd-El-Rahman, K.F., Al-Ghamdi, A.A., Asiri, A.M., (2014). Optical properties of thermally evaporated tinphthalocyanine dichloride thin films, *SnPcCl<sub>2</sub>*, *Phys. B Condens. Matter.* 344 (1–4) 398–406. DOI: 10.1016/j.physb.2003.10.019
- El-Nahass, M.M., Farag, A.M., Abd-El-Rahman, K.F., Darwish, A.A.A., (2005) Dispersion studies and electronic transitions in nickel phthalocyanine thin films, *Opt. Laser Technol.* 37 (7) 513–523. DOI: 10.1016/j.optlastec.2004.08.016
- Fazal, T., Iqbal, S., Shah, M., Ismail, B., Shaheen, N., Alrbyawi, H., Al-Anazy, M. M., Elkaeed, E. B., Somaily, H. H., Pashameah, R. A., Alzahrani, E., Farouk, A.-E., (2022). Improvement in Optoelectronic Properties of Bismuth Sulphide Thin Films by Chromium Incorporation at the Orthorhombic Crystal Lattice for Photovoltaic Applications. *Molecules*, 27 6419. DOI: 10.3390/molecules27196419
- Green, M. A., Dunlop, E. D., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Siefert, G., Hao, X., (2023). Solar cell efficiency tables (version 62), *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 31 (7) 651–663. DOI:10.1002/pip.3726
- Iwatsu, F., (1988). Size effects on the alpha-beta transformation of phthalocyanine crystals, *J. Phys. Chem.*, 92 (6) 1678–1681. DOI: 10.1021/j100317a057
- Joyner, R.D., Kenney, M.E., (1962). Phthalocyaninosilicon compounds, *Inorg. Chem.* 1 (2) 236–238. DOI: 10.1021/ic50002a008
- Kendall, D.N., (1953). identification of Polymorphic Forms of Crystals by Infrared Spectroscopy, *Anal. Chem.* 25 (3) 382–389. DOI: 10.1021/ac60075a002
- Laidani, N., Bartali, R., Gottardi, G., Anderle, M., Cheyssac, P., (2008). Optical absorption parameters of amorphous carbon films from forouh-bloomer and tauc-lorentz models: a comparative study, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (1) 015216. DOI:10.1088/0953-8984/20/01/015216
- Ling, H., Liu, S., Zheng, Z., Yan, F., (2018). Organic flexible electronics. *Small Methods* 2 (10), 1800070. DOI: 10.1002/smt.201800070
- Lüssem, B., Riede, M., Leo, K., (2012). Doping of organic semiconductors, *Phys. Status Solidi A.* 210 (1) 1–232. DOI: 10.1002/pssa.201228310
- Manousiadis, P.P., Yoshida, K., Turnbull, G.A., Samuel, I.D.W., (2020). Organic semiconductors for visible light communications. *Phil. Trans. R. Soc. A* 378, 20190186. DOI:10.1098/rsta.2019.0186
- McKeown, N.B., (1998). Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function, Cambridge university press, Inglaterra, pp. 2–7.
- Mitra, K., Hartman, M.C., (2021). Silicon phthalocyanines: synthesis and resurgent applications, *Org. Biomol. Chem.* 19 (6) 1168–1190. DOI: 10.1039/D0OB02299C
- Mok, T.M., O'Leary, S.K., (2007). the dependence of the Tauc and Cody optical gaps associated with hydrogenated amorphous silicon on the film thickness:  $\alpha$  Experimental limitations and the impact of curvature in the Tauc and Cody plots, *J. Appl. Phys.* 102 (11) 113525. DOI:10.1063/1.2817822
- Newman, C.R., Frisbie, C.D., Da Silva Filho, D.A., Brédas, J.-L., Ewbank, P.C., Mann, K.R., (2004). Introduction to organic thin film semiconductor and design of n-channel organic semiconductors, *Chem. Mater.* 16 (23) 4436–4451. DOI: 10.1021/cm049391x
- Özçesmeçi, M., Nar, I., Hamuryudan, E., (2014). Synthesis and electrochemical and spectroelectrochemical characterization of chloromanganese (III) phthalocyanines, *Turk. J. Chem.* 38 (6) 1064–1072. DOI: 10.3906/kim-1405-43
- Rodríguez-Gómez, A., Sánchez-Hernández, C.M., Fleitman-Levin, I., Arenas-Alatorre, J., Alonso-Huitrón, J.C., Sánchez-Vergara, M.E., (2014). Optical absorption and visible photoluminescence from thin films of silicon phthalocyanine derivatives, *Materials* 7 (9) 6585–6603. DOI: 10.3390/ma7096585
- Seoudi, R., El-Bahy, G.S., El-Sayed, Z.A., (2005). FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes, *J. Mol. Struct.* 753 (1–3) 119–126. DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.06.003
- Tauc, J., (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (2) 37–46. DOI: 10.1016/0025-5408(68)90023-8
- Torres, T., (2006). From subphthalocyanines to subporphyrins, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (18) 2834–2837. DOI: 10.1002/anie.200504265
- Touka, N., Benelmadjat, H., Boudine, B., Halimi, O., Sebais, M., (2013). Copper phthalocyanine nanocrystals embedded into polymer host: Preparation and structural characterization, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 13 (1) 52–56. DOI: 10.1016/j.jaubas.2012.03.002
- Tsiper, E.V., Soos, Z.G., Gao, W., Kahn, A., (2002). Electronic polarization at surfaces and thin films or organic molecular crystals: PTCDA, *Chem. Phys. Lett.* 360 (1–2) 47–52. DOI: 10.1016/S00092614(02)007
- Zeyada, H.M., El-Nahass, M.M., El-Menyawy, E.M., El-Sawah, A.S., (2015). Electrical and photovoltaic characteristics of indium phthalocyanine chloride/p-Si solar cell, *Synth. Met.* 207 46–53. DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.06.008