

## ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE UN SEMICONDUCTOR AROMÁTICO: PTCDA

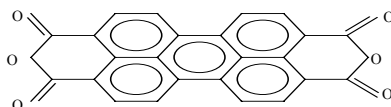
S. T. Pérez-Merchancano<sup>1</sup> y L. E. Bolívar-Marínez  
Universidad del Cauca, Calle 5 # 4-70 Popayán, Cauca

### RESUMEN

El 3,4,9,10-Perileno-tetracarboxílico di anhídrido más conocido como Ptcda es una molécula aromática, estable, plana y altamente simétrica con propiedades eléctricas potencialmente útiles. Puede ser fácilmente procesada y crecida epitaxialmente en algunas superficies, bajo ciertas condiciones. El Ptcda, es un semiconductor orgánico, cristalino de particular interés debido a sus excelentes propiedades y potencial electrónico que son usados en mecanismos optoelectrónicos. Recientemente, fueron crecidas en forma alternada capas de Ptcda formando estructuras múltiples de pozos cuánticos demostrando una nueva clase de materiales con nuevas propiedades ópticas no lineales. Algunas de estas propiedades, baja absorción óptica que se pierde en longitudes de onda cerca del infrarrojo, estabilidad ambiental y capacidad de modelamiento para generar estructuras de baja dimensionalidad, son las que justamente motivan a investigar su utilidad. Algunos han asegurado que sus grandes utilidades estarían centradas en la construcción de diodos y de posibles guías de ondas. Basándonos en toda esta fuente experimental queremos mostrar que este material es realmente un semiconductor y pretendemos explicar bajo que estructura (neutra o de carga) es posible esta denominación, para ello haremos uso de los métodos semi-empíricos con el fin de determinar sus propiedades electrónicas y ópticas.

### INTRODUCCIÓN

En las dos últimas décadas se han venido realizando considerables esfuerzos en el estudio de toda serie de compuestos orgánicos e inorgánicos que sean materiales adecuados para aplicaciones electrónicas [1,2]. Se han realizado estudios de juntas de materiales tipo metal-aislante-semiconductor con el fin de crear dispositivos (diodos) mediante diferentes técnicas de deposición [3,4]. En particular, se ha reportado la producción de diodos de alta calidad formados por la deposición de 3,4,9,10-Perileno-tetracarboxílico di anhídrido (Ptcda) (ver figura 1) sobre sustratos de silicio [5]. Esta junta posee unas características importantes que han llamado ampliamente la atención: el material orgánico utilizado es un compuesto aromático, estable, fácil de fabricar, con características eléctricas reproducibles y variedad de comportamientos, ya que en su estado natural son altamente resistivos, pero cuando son irradiados con haces de gran energía se vuelven excelentes conductores[5].



**Figura 1.** Representación esquemática de la estructura molecular del 3,4,9,10-Perileno-tetracarboxílico di anhídrido (Ptcda).

<sup>1</sup> E-mail: sperez@atenea.ucauca.edu.co,

Existen tres propiedades de este sistema que hacen de este compuesto un modelo teóricamente simple ellas son [6]: su estructura plana, que simplifica su función de onda; la periodicidad de red, que permite que se piense en sistemas de anillos aromáticos como microcristales de una red de tipo grafito, y a su vez admite la posibilidad de hacer uso de muchos conceptos de la física del estado sólido, que es un sistema conjugado, que admite la separación entre electrones sigma y pi con lo que se explica algunos de los comportamientos particulares que presentan estos materiales.

El Ptcda, es un sólido molecular, altamente simétrico que exhibe una gran anisotropía en sus propiedades de transporte con respecto a sus ejes moleculares. Solo electrones son transportados en direcciones a lo largo de sus planos moleculares y principalmente huecos son transportados en dirección normal al plano molecular. Esta diversidad de comportamientos hace que dicho material semiconductor posea amplia aplicación tecnológica debido a que puede ser empleado como un diodo o un transistor dependiendo de la dirección de transporte.

Experimentalmente este material ha sido caracterizado de dos formas: primero por el ancho de su banda prohibida (gap) que es del orden de  $2.2 \pm 0.1$  eV [6] y lo clasifica como un semiconductor, y segundo, debido a su crecimiento paralelo y a que sus espacios interplanares son muy cercanos (una extensiva superposición de orbitales  $\pi$ ) se observa la delocalización de electrones, que resulta en una alta conductividad intrínseca (mayor de  $10^{-5}$  ( $\Omega\text{cm}$ )<sup>-1</sup>)[6].

En este documento presentamos un estudio teórico de la estructura electrónica (conformación geométrica y algunas propiedades ópticas) del compuesto aromático Ptcda, y al mismo tiempo mostramos que su comportamiento como semiconductor se puede cumplir con mayor facilidad cuando el se encuentra en su estado ionizado.

#### **METODOLOGÍA**

Las geometrías experimentales para la estructura que pretendemos estudiar han sido ampliamente difundidas y están disponibles en las referencias respectivas.[1-6] El estudio y caracterización de estos materiales poliméricos se ha venido desarrollando desde hace dos décadas. Uno de los grupos pioneros en este estudio es el de S.R. Forrest [7], quienes han determinado que tales compuestos presentan diversidad de propiedades físicas con posibilidad de amplia aplicación tecnológica y a su vez poseen una estructura cristalina que facilita su deposición.

Con el fin de contribuir a un mejor entendimiento y caracterización de tales compuestos pretendemos en primera instancia, realizar la optimización geométrica del Ptcda en su estado neutro y de carga ( $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ), usando para ello los métodos semi-empírico PM3 (Parametric Method 3) [7] de Mopac y Spartan [8], donde este último permite o no incluir la estructura molecular en un medio. Dicho medio puede ser un solvente polar como el agua o no polar como..... De esta manera comparamos los cambios energéticos de formación de este compuesto en su estado natural (sin solvente) y en medios diferentes. En la segunda parte de nuestra investigación que es la caracterización óptica, utilizaremos Zindo-CI (Zerner's intermediate Neglect of Differential Overlap)[9] usando un promedio de 200 configuraciones y partiendo de la geometría obtenida por los cálculos de PM3.

Todo el proceso metodológico antes mencionado ha sido usado con éxito en la descripción de moléculas orgánicas generando excelentes resultados cuando son comparados con datos experimentales.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera tabla muestra los resultados obtenidos con los métodos PM3 y SPARTAN con solventes (polar y no polar) y sin solvente para la molécula y sus iones (estados de carga -2, -1, +1, +2) relacionada con la remoción y adición energética de carga. En esta tabla, se presentan los valores para el calor de formación (CF), la diferencia en los calores de formación ( $\Delta CF$ ) entre la estructura neutra y las iónicas para la estructura en un medio sin solvente, como también los calores de formación de la estructura en su estado neutro y de carga (+2, -2) en un medio polar (agua) y no polar. En ella observamos, que los resultados obtenidos con PM3 y Spartan sin solvente coinciden prácticamente para los estados neutro y de carga. Analizando primero el calor de formación de la estructura en las dos metodologías se ve que el Ptcda es una estructura estable. Se ve que para los estados ionizados negativamente los calores de formación son menores, lo que indica que este sistema es más estable en tales estados. Es particularmente, doblemente ionizado en su estado de carga negativo e inestable en su estado de carga positivo; todos los resultados para el sistema de electrón no apareado fueron obtenidos con la aproximación de Hartree-Fock restringido. Se observa también, que los valores de estos calores de formación en el caso de la molécula en estado neutro e iónico (-2,+2) tienden a ser menores cuando ella se encuentra en presencia de un solvente sea este polar o no.

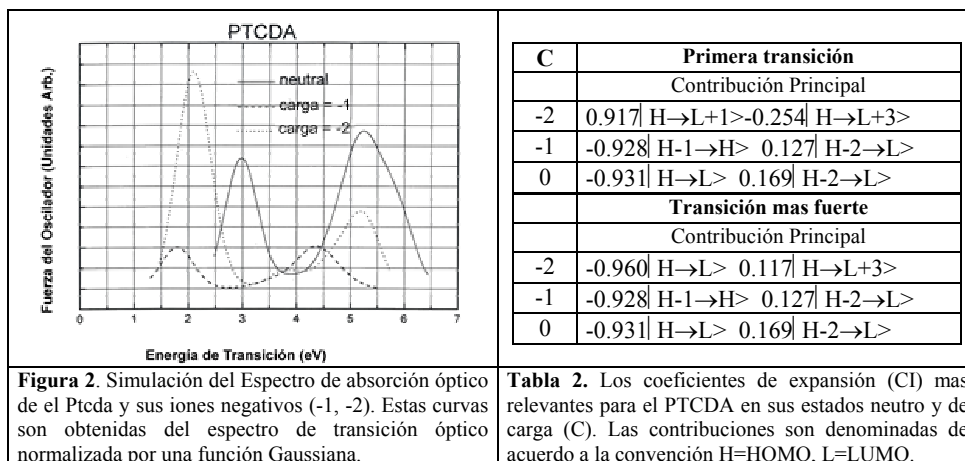
A través de las diferencias  $\Delta CF$  se estima el costo de adición y remoción de electrones de una molécula neutra. Como se ve en la tabla hay una ganancia energética para la forma molecular con la captura de un electrón, aún la captura de un par de electrones es energéticamente favorable para ella.

Ptcda	Mopac		Spartan			
	CF Kcal/mol	$\Delta CF$ Kcal/mol	Sin Solv. CF Kcal/mol	$\Delta CF$ Kcal/mol	No polar CF Kcal/mol	agua CF Kcal/mol
<b>Carga= -2</b>	-234.920	-87.259	-234.922	-87.260	-246.505	-237.421
<b>Carga= -1</b>	-225.075	-77.414	-230.093	-82.431		
<b>Carga= 0</b>	-147.661		-147.662		-163.827	-158.141
<b>Carga= +1</b>	58.190	205.851	48.566	196.228		
<b>Carga= +2</b>	339.003	486.664	339.001	486.663	317.270	317.101

**Tabla 1.** Resultados de PM3 y Spartan para el Ptcda, en sus estados neutro y cargado. Mostramos los calores de formación (CF) y la diferencia de energías ( $\Delta CF$ ) entre la especie cargada y neutra (un  $\Delta CF$  negativo significa que el estado particular de carga es estable comparado con el neutro).

El costo energético para remover un electrón es relativamente alto (~200 kcal/mol), y el costo de remover un par de electrones es definitivamente prohibido (~486 kcal/mol). En otras palabras, esto sugiere que el Ptcda es un aceptador de electrones. Es de considerar que la mayoría de las estructuras  $\pi$ -conjugadas (planas) son buenos donadores de

electrones (en el lenguaje de los semiconductores, son conductores por huecos [10]) nuestros resultados sugieren una actividad fuerte de aceptador. Esto es, el Ptcda negativo podría presentar la apariencia de un radical estable en el sentido de que el estado esta localizado y su espin este direccionado ( $S=1/2$ ).



En la Figura 2, se muestra la simulación del espectro de absorción óptica para el PTCDA y sus iones negativos (-1 y -2). Como se ve en la figura en el estado neutro la absorción óptica inicia alrededor de los ~2.45 eV, resultado que esta en buena concordancia con los resultados experimentales que indican que su gap esta alrededor de los ~2.2 eV. Pero en el caso de los iones la molécula comienza a absorber alrededor del 1.5 eV, este resultado indicaría que las estructuras depositadas experimentalmente pueden tener una mezcla de las estructuras neutra e ionizadas.

La Tabla 2 muestra el resumen de las principales contribuciones para el limiar (primera transición ópticamente activa) y el mas alto pico (transición electrónica activa mas fuerte) de absorción obtenidas con los cálculos de ZINDO para el PTCDA y sus iones negativos. Como se ve de la tabla, las transiciones son dominadas por pocas configuraciones que envuelven los orbitales de frontera, como ya hemos mencionado estos son orbitales tipo  $\pi$ . Nuestros resultados muestran que el PTCDA es una estructura plana, lo que contribuye en la delocalización de los electrones  $\pi$  y consecuentemente en la disminución del gap óptico de energía, el cual disminuye aún mas cuando las estructuras son depositadas de forma paralela una sobre otra. La consideración de que hay una ganancia energética bajo la captura electrónica refuerza el hecho de que las estructuras caracterizadas sean una mezcla de estructuras neutras e ionizadas. Los resultados obtenidos para el PTCDA (neutro e iones) están en buena concordancia con los datos experimentales y muestran su comportamiento como semiconductor.

### CONCLUSIONES

Para el estudio de las propiedades electrónicas y ópticas del Ptcda hemos utilizado una metodología semi-empírica (PM3, SPARTAN y ZINDO-CI) para la molécula neutra e ionizada. Nuestros resultados para las propiedades de absorción óptica están en buena concordancia con los datos experimentales. Y sugieren que esta molécula es un buen aceptador de electrones, lo que implicaría que posiblemente las estructuras utilizadas para la construcción de diodos y de transistores sean una mezcla de estructuras neutras e ionizadas, dependiendo de la necesidad de la misma.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en parte bajo el apoyo de la VIR (vicerrectoría de investigaciones) de la Universidad del Cauca dentro del proyecto "Simulación de la estructura electrónica de dispositivos optoelectrónicas ultrarápidos". Agradecemos a el profesor M.C. Zerner por hacer posible el código ZINDO y agradecemos a el grupo de GSONM (Sólidos Orgánicos e Novos Materiais) del Instituto de Física Gleb Wataghim de la Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) Por prestar sus equipos de Computación y por la asesoría en los diferentes tópicos que reviste este artículo sin esto hubiese sido imposible llevar a cabo el presente trabajo.

### REFERENCIAS

- [1] S.R. Forrest, M.L.Kaplan, y P.H. Schmidt, *J.Appl. Phys.* **55** (6), 1492 (1984); *J.Appl. Phys.* **56** (2), 543 (1984).
- [2] S. R. Forrest, *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 33 (may 1989).
- [3] H. Fuchigami, S. Tanimura, y S. Tsunoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 3852 (1995).
- [4] U. Zimmermann, G. Schnitzler, y N. Karl, *Thin Solids Films*, **175**, 85 (1989).
- [5] S.R. Forrest, M.L.Kaplan, y P.H. Schmidt, W.L. Feldmann y E. Yanowski, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 708 (1982).
- [6] P.E. Burrows y S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **64** (17), 2285 (1994).
- [7] J.J.P. Stewart, *J. comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
- [8] Mopac y Spartan: Software computacional para materiales orgánicos.
- [9] J. Ridley, M. Zerner, *Theor. Chem. Acta*, **72**, 347 (1987).
- [10] D.S.Galvao, D.A.dos Santos, B.Laks, M.J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989).