Получение и свойства полупроводниковых пленок *поли*-5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфирина

С. А. Чуловская, С. М. Кузьмин, А. Н. Шилов, В. И. Парфенюк

Получены пленки *поли*-5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфирина (*поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$) электрохимической полимеризацией при активации процесса синтезируемым электрохимически супероксид анион-радикалом из растворов диметилсульфоксида. Методом атомно-силовой микроскопии показано, что поверхность полученной пленки *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ имеет малую шероховатость и сформирована из однородных по химическому составу округлых глобул со средним размером около 40 нм. Согласно измерениям фотоэлектрического отклика обнаружено, что полученная *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ пленка является полупроводниковым материалом с проводимостью *p*-типа. Кинетика формирования пленки *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ на Pt электроде в диметилсульфоксиде охарактеризована методом спектроскопии электродного импеданса. В рамках модели Рэндлса-Эршлера изучены изменение емкости межфазной границы и фрактальной размерности поверхности пленки. Полученные зависимости указывают на стадийность формирования *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ пленки на Pt электроде.

Ключевые слова: порфирины, электрополимеризация, органические полупроводники, морфология поверхности, импеданс, фрактальная размерность.

Введение

Фундаментальный и прикладной интерес к природным порфиринам и их синтетическим аналогам связан с перспективами получения на их основе материалов, функциональные свойства которых чрезвычайно разнообразны и могут варьироваться благодаря молекулярному окружению и введению заместителей на периферии молекулы [1 – 3]. Молекулы порфирина в составе пленок сохраняют способность к специфическому взаимодействию, что позволяет создавать сенсорные устройства [4]. Пленки с изменяющимися спектральными свойствами (в результате окислительно-восстановительных процессов) могут быть использованы при создании электрохромных устройств [5, 6]. Материалы на основе порфиринов в полимерном состоянии с полупроводниковыми свойствами [7, 8] используют при разработке и создании органических транзисторов [9], светоизлучающих диодов [10], нелинейно-оптических преобразователей [11]. Материалы на основе порфиринов рассматривают в качестве эффективных катализаторов, применение которых может существенно улучшить характеристики топливных элементов [12]. Применение порфиринов, фталоцианинов и проводящих полимеров на их основе в качестве компонентов фототовольтаических элементов [13, 14] привлекательно для коммерческого использования благодаря простоте технологии изготовления, низкой стоимости, малому весу, высокой работоспособности при низком уровне освещенности, возможности изготовления гибких элементов. Интерес к созданию таких устройств проявляют высокотехнологичные мировые компании, среди которых “3G Solar”, “CSIRO”, “Dyesol”, “Fujikura”, “Nissha Printing”, “G24i Power”, “Oxford Photovoltaics”, “Samsung SDI”, “SHARP”, “Solaronix”, “SolarPrint”, “SONY Technology Centre”.

Среди различных методов формирования пленки порфиринов на поверхности [15 – 17] метод электрохимической полимеризации [18 – 22] обладает явными преимуществами: обеспечивает контролируемый транспорт мономера в зону протекания активирующей электрохимической стадии, что позволяет получать хорошо воспроизводимые пленки контролируемой толщины. Первоначально процесс был разработан для винил-замещенных порфиринов [23], для которых образование полимерных цепей происходит

в результате электроокисления исходного мономера и последующей рекомбинации виниловых радикалов. Позднее, серии работ различных авторов продемонстрировали применимость метода электрополимеризации к гидрокси-, амино-, пиррол- и тиофен-замещенных порфиринов [24 – 26]. В случае электроактивных аминогрупп в молекуле макрогетероцикла отмечено влияние природы электрода [27], состава растворителя [28], электрического режима [20] на характеристики электроосажденных пленок. Ранее нами показано [29], что при циклировании потенциала рабочего электрода в растворах H_2T (p-NH_2Ph)P в диметилсульфоксиде в диапазоне от –2,0 до +1,2 В относительно Pt электрода с большой удельной поверхностью в области потенциалов от +0,5 до +0,7 В наблюдается электрохимический отклик необратимого окисления порфирина. При этом электрод выполняет комбинированную функцию (электрода сравнения и вспомогательного электрода). Последнее возможно благодаря малой величине плотности тока на поверхности платинированной платины, что обеспечивает малые изменения скачка потенциала на межфазной границе и стабильный потенциал этого электрода в растворе. В результате окисления порфирина происходит образование полипорфириновой пленки. Отмечено, что наличие растворенного кислорода оказывает существенное влияние на процесс формирования *поли*-H_2T (p-NH_2Ph)P пленки, определен тип связывания порфирина в пленке и предложен механизм ее формирования.

Цель настоящей работы — исследование физико-химических характеристик *поли*-H_2T(p-NH_2Ph)P пленки, полученной электрохимическим осаждением из растворов диметилсульфоксида (ДМСО).

Экспериментальная часть

5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфирин (H_2T(p-NH_2Ph)P) синтезирован по двухстадийной методике. Вначале проведен синтез тетранитрофенилпорфирина методом конденсации бензальдегидов с пирролом [30]. Далее тетранитрофенилпорфирин восстанавливали по методике [30, 31]. Хроматографически очищенный H_2T(p-NH_2Ph)P изучен методами тонкослойной хроматографии, спектрометрии (Avantes AvaSpec-2048-2, Bruker Vertex 80) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) (Bruker AVANCE-500. Характеристики полученного продукта находятся в хорошем согласии с данными [31, 32].

Импедансные измерения проводили из $1\cdot10^{-3}$ М раствора H_2T(p-NH_2Ph)P в ДМСО (> 99,5 %, Aldrich). В качестве фонового электролита использовали 0,02 М тетрабутиламмония перхлорат (TBAP > 98,0, Aldrich). Раствор порфирина готовили весовым методом.

Электронные спектры получены на спектрофотометре Avantes AvaSpec-2048-2. Морфологию поверхности *поли*-H_2T(p-NH_2Ph)P пленки, полученной электрохимическим осаждением из растворов ДМСО изучали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver-47- Pro.

Фотоэлектрические свойства поверхностной пленки, сформированной на платиновом электроде, исследовали, измеряя ЭДС фотоэлектрической поляризации. Рабочий электрод с полученной *поли*-H_2T(p-NH_2Ph)P освещали единичными импульсами света ртутной лампы через кварцевую линзу и кварцевое стекло. Вспомогательным электродом служила платинированная платина. Длительность импульса света ($5\cdot10^{-3}$ с) задавали с помощью фотозатвора. При регистрации, возникающей в пленке фото-ЭДС, фотоэлектрический отклик с ячейки усиливали с помощью усилителя УЧ-28, знак и амплитуду фото-ответа определяли, используя осциллограф С1-69. На основании фотоэлектрического отклика определен тип проводимости пленки.

Кинетика формирования пленки *поли*-H_2T (p-NH_2Ph)P на Pt электроде изучена в диметилсульфоксиде при потенциале +0,6 В методом спектроскопии электродного импеданса.

Исследование импеданса при формировании полипорфириновой пленки проводили в двухэлектродной ячейке при помощи анализатора частотного отклика Solartron SI 1260. Электрохимическая ячейка, использованная для импедансных измерений, представляет термостатируемый стеклянный сосуд (*1*) с исследуемым раствором (*2*), в котором на расстоянии 5 мм друг напротив друга размещены рабо-

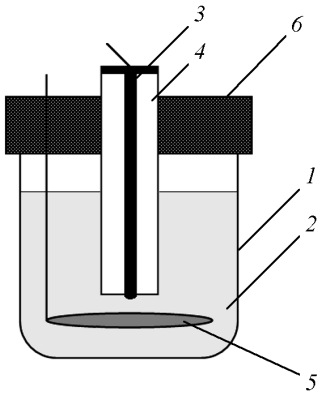

Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для импедансных измерений: *1* — электрохимическая ячейка; *2* — раствор электролита; *3* — рабочий электрод; *4* — фторопластовая втулка; *5* — вспомогательный электрод; *6* — тефлоновая крышка.

чий (*3*) и вспомогательный электроды (*5*) (рис. 1). Рабочий электрод представляет платиновый стержень диаметром 2,5 мм, запрессованный во фторопластовую втулку (*4*) с внешним диаметром 10 мм. Применение вспомогательного электрода из платинированной платины в виде диска ∅ 25 мм позволяет пренебречь его ёмкостью вследствие большой поверхности.

Активную поверхность рабочего электрода механически полировали до зеркального блеска, обезжиривали спиртом, выдерживали в хромовой смеси в течение 20 минут, тщательно промывали дистиллированной водой, сушили и погружали в ячейку с исследуемым раствором. Амплитуда синусоидального измерительного напряжения составила 10 мВ; диапазон частот — от 0,1 до $1\cdot10^6$ Гц. Электрохимическую ячейку подключали к измерительному прибору по двухэлектродной четырехпроводной схеме, что позволило исключить влияние токопроводящих проводов на величину полного импеданса системы. Анализ импеданса электрохимической ячейки проводили с применением программы ZView2.

Обсуждение результатов

На рис. 2 приведены структура (*а*) и электронный спектр поглощения $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ (*б*).

Структура $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ представляет *тетра*-пиррольный макрогетероцикл, содержащий 4 фенильных кольца, в каждом из которых водород замещен на аминогруппу $–NH_2$ в *пара*-положении (рис. 2*а*). В видимой области спектр $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ состоит из интенсивной полосы Соре вблизи границы видимой и УФ-области и трех полос небольшой интенсивности (рис. 2*б*). Положение и интенсивность полос поглощения в спектре исследуемого раствора $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ хорошо согласуются с данными [31, 32] и не изменяется в присутствии электролита.

На рис. 3 представлены АСМ-изображения морфологии поверхности полипорфириновой пленки, осажденной из раствора $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ в ДМСО.

По данным АСМ поверхность пленки сформирована из близких по размеру округлых глобул. Изображение поверхности полипорфириновой пленки, полученной в режиме фазового контраста (рис. 3*а*), совпадает с топографическим изображением (рис. 3*б*), что свидетельствует об однородности химического состава пленки. Математическая обработка топографического изображения показывает, что средний размер шероховатости поверхности пленки составляет около 40 нм. Форма распределения частиц по размерам близка к Гауссовой кривой

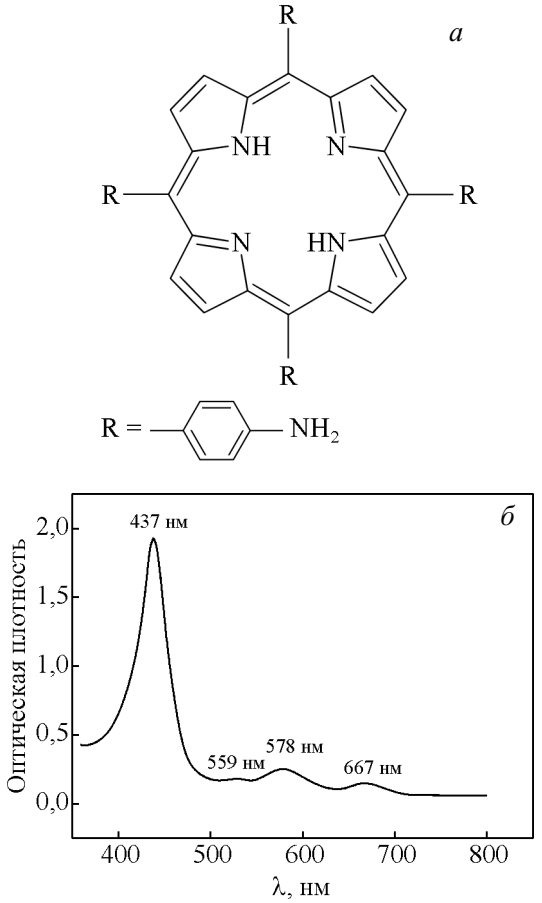

Рис. 2. Структура $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ и спектр поглощения в видимой области.

(рис. 3*в*). Однако, представленная картинка распределения высот по выбранной линии (рис. 3*г*) дает основания утверждать, что мелкие частицы собираются в агрегаты с латеральным размером порядка 200 нм.

Примененная при исследовании пленки методика фотоэлектрического отклика основана на генерировании электронно-дырочных пар в поверхностном слое исследуемого электрода при освещении поверхности ультрафиолетом (кварцевой ртутной лампой с калиброванной интенсивностью света). При этом неосновные носители заряда быстро покидают поверхностный слой, в результате чего знак отклика фото-ЭДС исследуемого электрода соответствует знаку основных носителей заряда. При исследовании полипорфириновой пленки, осажденной из раствора $H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ в ДМСО получен положительный знак фото-отклика, что свидетельствует о формировании полупроводника *p*-типа.

На рис. 4 представлены диаграммы Найквиста при различных временах формирования пленки (от 5

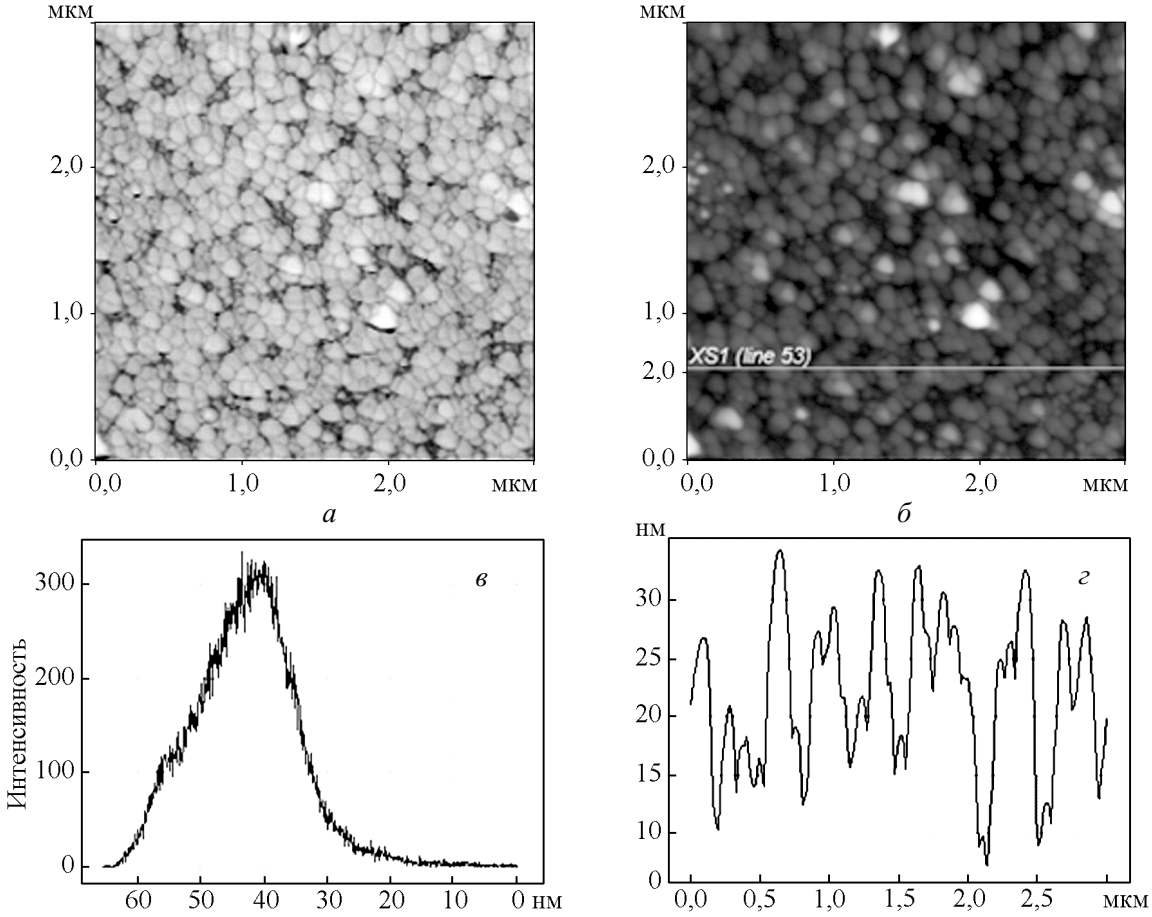

Рис. 3. АСМ-изображения порфирин-полимерной пленки: *а* — режим фазового контраста; *б* — режим топографии; *в* — распределение шероховатости по размерам; *г* — распределение высот по выбранной линии.

до 50 мин) при контролируемом потенциале рабочего электрода +0,6 В относительно Pt квазиэлектрода сравнения. Формирование поверхностной пленки изменяет состояние межфазной границы электрод/раствор, что отражено на спектрах электродного импеданса. Годографы импеданса имеют две характерные области: элемент окружности (высокочастотная область 100000 – 10 Гц), переходящий в наклонную линию (низкочастотная область 10 – 0,1 Гц). Такой вид зависимости мнимой и действительной части импеданса указывает на протекание электрохимического процесса на межфазной границе со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. С течением времени диаметр окружностей увеличивается, и происходит смещение переходного участка на годографах в область более низких частот.

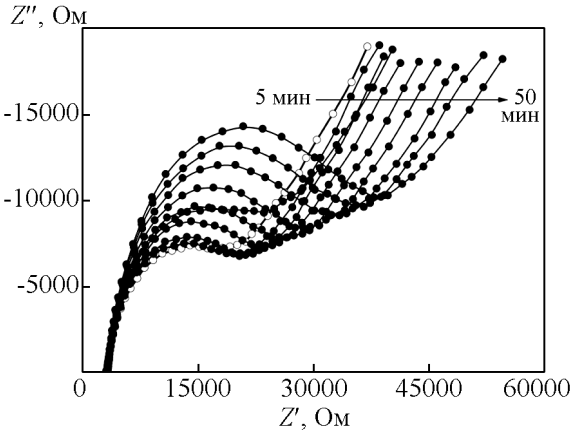

Рис. 4. Изменение диаграммы Найквиста в процессе осаждения пленки. Потенциал рабочего электрода +0,6 В.

Для определения параметров осаждения пленки использовали электрическую эквивалентную цепь, содержащую сопротивление раствора R_s, последовательно соединенное со звеном, включающим поляризационное сопротивление R_p, элемент Варбурга W и элемент постоянной фазы Q (рис. 5).

Использование в эквивалентной схеме элемента Q позволяет моделировать различные типы про-

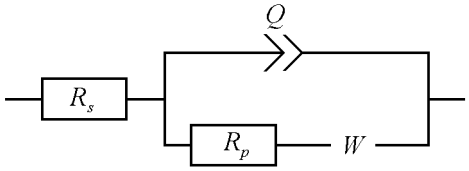

Рис. 5. Эквивалентная схема для моделирования импеданса межфазной границы.

цессов, протекающих в электрохимической системе, что является преимуществом при описании поведения межфазной границы. Элемент Q можно представить соотношением [33]:

$$Q = \frac{1}{A \cdot (i\,\omega)^n}, \qquad (1)$$

где A — предэкспоненциальный частотно независимый множитель; n — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 < n < 1$); i — мнимая единица; $\omega = 2\pi f$ — круговая частота. Элемент Q характеризует импеданс емкостного типа при величине n близкой к 1 и импеданс диффузионного типа при n около 0,5.

Транспорт молекул порфирина к межфазной границе, на которой происходит рост пленки, описывает элемент Варбурга:

$$W = \frac{W_R \cdot \tanh(iB\omega)^p}{(iB\omega)^p}, \qquad (2)$$

где W_R — сопротивление диффузионного массопереноса; B — характеристическое время диффузионного переноса; p — безразмерный показатель степени, который может принимать значения от 0 до 1. Высокую достоверность модели обеспечивает малая величина статистического критерия χ^2 (около 10^{-4}).

Моделирование импеданса для образцов с различными временами формирования пленки показало, что выбранная эквивалентная схема позволяет с достаточной точностью описывать экспериментальные данные. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Временная зависимость параметров может быть условно разделена на два участка, первый из которых длительностью ~ 20 мин характеризуется малыми изменениями поляризационного сопротивления и заметным изменением параметров элемента постоянной фазы A. С течением времени параметр n возрастает, что указывает на увеличение однородности поверхности при осаждении пленки. В нашем случае n имеет значение более 0,87, поэтому элемент постоянной фазы Q является элементом емкостного типа. “Истинную” емкость C межфазной границы рассчитывали на основании параметров элемента Q по соотношению [34]:

$$C = \frac{\left(A R_p\right)^{1/n}}{R_p}. \qquad (3)$$

Изменение значений C с течением времени представлено на рис. 6.

Как следует из графика “истинная” емкость на начальном этапе снижается до значения 7,21 мкФ/см^2, затем повышается. Такое поведение емкости указывает на наличие двух этапов формирования пленки.

Параметр n связан с шероховатостью поверхности пленки и существуют подходы для расчета фрактальной размерности поверхности (D) на основании этого параметра [35, 36]. В нашем случае мы использовали уравнение, предложенное в [35]:

Таблица 1

Характеристики элементов эквивалентной схемы, моделирующей годограф импеданса при формировании пленки *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ на Pt электроде

Время, мин	R_s	W_R	B	p	R_p	A	n
0	3131	157860	30,87	0,46	15472	$9{,}79\cdot10^{-7}$	0,870
5	3141	194760	68,59	0,47	14356	$9{,}39\cdot10^{-7}$	0,879
10	3146	147750	30,28	0,47	14700	$9{,}14\cdot10^{-7}$	0,883
15	3156	69230	11,92	0,46	15282	$8{,}89\cdot10^{-7}$	0,886
20	3159	57261	9,28	0,45	16286	$8{,}79\cdot10^{-7}$	0,885
25	3164	54045	8,62	0,45	18163	$8{,}46\cdot10^{-7}$	0,890
30	3167	51428	7,71	0,45	20332	$8{,}37\cdot10^{-7}$	0,891
35	3164	50573	7,36	0,45	22819	$8{,}19\cdot10^{-7}$	0,893
40	3163	50205	7,36	0,45	25757	$8{,}09\cdot10^{-7}$	0,894
45	3168	51374	7,48	0,45	27953	$7{,}95\cdot10^{-7}$	0,897
50	3173	49478	7,04	0,44	30505	$7{,}87\cdot10^{-7}$	0,898

R_s — сопротивление раствора; W_R — сопротивление диффузионного массопереноса; B — характеристическое время диффузионного переноса; p — безразмерный показатель степени, который может принимать значения от 0 до 1; R_p — поляризационное сопротивление; A — предэкспоненциальный частотно независимый множитель; n — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 < n < 1$).

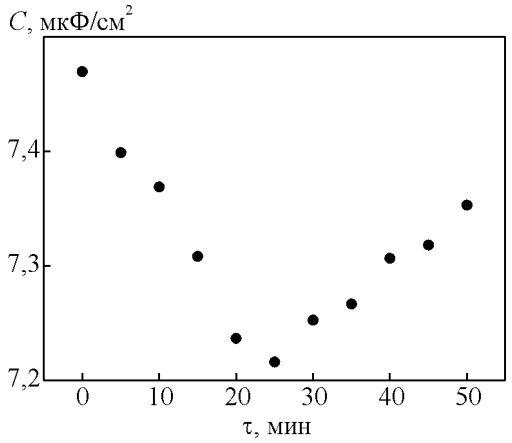

Рис. 6. Влияние времени осаждения полипорфириновой пленки на значение "истинной" емкости *C*. Потенциал рабочего электрода +0,6 В.

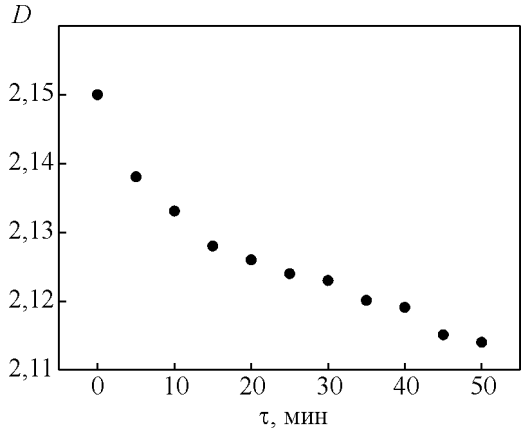

Рис. 7. Изменение фрактального размера поверхности *D* от времени τ.

$$D = \frac{1}{n} + 1. \quad (4)$$

Значения погрешности параметра *n*, определенные на основании статистических параметров программы ZView2, составляют не более 0,3 %. Следовательно, погрешность фрактальной размерности *D* не более 1 %. Зависимость фрактальной размерности поверхности от времени представлена на рис. 7. Характеристики диффузии электроактивных частиц к межфазной границе описываются параметрами W_R, *B* и *p*. Значение параметра *p* близко к 0,5, что свидетельствует о применимости классической модели диффузии.

Временные зависимости параметров импеданса позволяют констатировать стадийность формирования пленки. Первая стадия характеризуется снижением истинной емкости и приблизительно постоянным значением поляризационного сопротивления; вторая — возрастанием истинной емкости и падением поляризационного сопротивления. На основании изменения параметров эквивалентной схемы можно предположить, что при малых временах на поверхности электрода формируется островковая пленка, которая к моменту времени 20 мин становится сплошной и дальнейшая эволюция системы связана с возрастанием толщины пленочного покрытия.

Выводы

Осаждение пленки *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ из растворов ДМСО в присутствии супероксид анион-радикала приводит к формированию полупроводниковой пленки с проводимостью *p*-типа. Поверхность полученной *поли*-$H_2T(p\text{-}NH_2Ph)P$ пленки имеет малую шероховатость и сформирована из однородных по химическому составу округлых глобул со средним размером около 40 нм.

Продемонстрировано наличие стадий формирования пленки: первая стадия, по-видимому, связана с заполнением активных центров поверхности и формированием островковой пленки, вторая — образованием сплошной пленки и увеличением ее толщины.

Авторы благодарят проф. А.С. Семейкина (ИГХТУ, Иваново) за проведение синтеза порфиринов и практическую помощь. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 р_центр_а). Исследования электродного импеданса и морфологии поверхности проведены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований" (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново.

References

1. Kadish K.M., Morrison M.M. Solvent and substituent effects on the redox reactions of para-substituted tetraphenylporphyrin. J. Am. Chem. Soc., 1976, vol. 98, no. 11, pp. 3326 – 3328.
2. Kadish K.M., Lin M., Caemelbecke E.V., Stefano G., Medforth C.J., Nurco D.J., Nelson N.Y., Krattinger B., Muzzi C.M., Jaquinod L., Xu Y., Shyr D.C., Smith K.M., Shelnutt J.A. Influence of electronic and structural effects on the oxidative behavior of nickel porphyrins. Inorg. Chem., 2002, vol. 41, no. 25, pp. 6673 – 6687.
3. Fujii H. Effects of the electron-withdrawing power of substituents on the electronic structure and reactivity in oxoiron(IV) porphyrin .pi.-cation radical complexes. J. Am. Chem. Soc., 1993, vol. 115, no. 11, pp. 4641 – 4648.

4. Paske A.C., Gunsch M.J., O'Donnell J.L. Electropolymerized ultrathin chromophore films for VOC sensing. ECS Transactions, 2011, vol. 35, pp. 29 – 34.
5. Gervaldo M., Funes M., Durantini J., Fernandez L., Fungo F., Otero L. Electrochemical polymerization of palladium (II) and free base 5,10,15,20-tetrakis(4-N,N-diphenylaminophenyl)porphyrins: Its applications as electrochromic and photoelectric materials. Electrochimica Acta, 2010, vol. 55, pp. 1948 – 1957.
6. Durantini J., Morales G.M., Santo M., Funes M., Durantini E.N., Fungo F., Dittrich T., Otero L., Gervaldo M. Synthesis and characterization of porphyrin electrochromic and photovoltaic electropolymers. Organic Electronics, 2012, vol. 13, pp. 604 – 614.
7. Bruti E.M., Gianneto M., Mori G., Seeber R. Electropolymerization of Tetrakis(*o*-aminophenyl)porphyrin and Relevant Transition Metal Complexes from Aqueous Solution. The Resulting Modified Electrodes as Potentiometric Sensors. Electroanalysis, 1999, vol. 11, no. 6, pp. 565 – 572.
8. Jeong H., Ki H., Jeo S. Modified glassy carbon electrode by electropolymerization of tetrakis-(2-aminopheny)porphyrin for the determination of norepinephrine in the presence of ascorbic acid. Microchem. J., 2004, vol. 78, no. 2, pp. 181 – 186.
9. Hoang M.H., Cho D.H., Lee S.J. Organic field-effect transistors based on semiconducting porphyrin single crystals. Synthetic Metals, 2012, vol. 162, pp. 419 – 425.
10. Zhou J., Liu Q., Feng W., Sun Y., Li F. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications. Chem. Rev., 2015, vol. 115, pp. 395 – 465.
11. El-Nahass M.M., Farag A.A.M., El-Metwally M., Abu-Samaha F.S.H., Eles E. Structural, absorption and dispersion characteristics of nanocrystalline copper tetraphenyl porphyrin thin films. Synthetic Metals, 2014, vol. 195, pp. 110 – 116.
12. Chehg N., Kemna C., Goubert-Renaudin S., Wieckowski A. Reduction reaction by porphyrin-based catalysts for fuel cells. Electrocatal., 2012, vol. 3, pp. 238 – 251.
13. Solar Cells — Dye-Sensitized Devices. Ed. Prof. Kosyachenko L.A. InTech., 2011, 502 p. DOI 10.5772/1757.
14. Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. J. Porphyrins Phthalocyanines, 2010, vol. 14, pp. 759 – 792.
15. Phan T.H., Kosmala T., Wandelt K. Potential dependence of self-assembled porphyrin layers on a Cu(111) electrode surface: In-situ STM study. Surface Science, 2015, vol. 631, pp. 207 – 212.
16. Pop S.D., Kate S.P., Rappich J., Hinrichs K. Tunable optical constants of thermally grown thin porphyrin films on silicon for photovoltaic applications. Solar Energy Materials&SolarCells, 2014, vol. 127, pp. 169 – 173.
17. Giancane G., Valli L. State of art in porphyrin Langmuir–Blodgett films as chemical sensors. Advances in Colloid and Interface Science, 2012, vol. 171 – 172, pp. 17 – 35.
18. Bedioui F., Devynck J., Bied-Charreton C. Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films: design and applications. Acc. Chem. Res., 1995, vol. 28, no. 1, pp. 30 – 36.
19. Popov I.A., Kuzmin S.M., Chulovskaya S.A., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I. Influence of tetrakis(4'-decaoxyphenyl) porphyrin addition on electrochemical reduction of oxygen on Pt electrode in dimethylformamide. Macroheterocycles, 2012, vol. 5, no. 2, pp. 131 – 135.
20. Kuz'min S.M., Chulovskaya S.A., Parfenyuk V.I. Effect of anodic potential on process of formation of polyporphyrin film in solutions of tetrakis(p-aminophenyl)porphin in dichlormethane. Russian Journal of Electrochemistry, 2014, vol. 50, no. 5, pp. 429 – 437.
21. Tesakova M.V., Popov I.A., Sheinin V.B., Semeikin A.S., Parfenyuk V.I., Koifman O.I. Electrochemical properties and electropolymerization of tetrakis(para-aminophenyl) porphyrin in dichloromethane. Macroheterocycles, 2013, vol. 6, no. 2, pp. 152 – 157.
22. Tesakova M.V., Sheinin V.B., Parfenyuk V.I. Physicochemical properties of an electroconductive film based on tetrakis(p-aminophenyl)porphine. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2014, vol. 88, no. 2, pp. 323 – 328.
23. Macor K.A., Spiro T.G. Porphyrin electrode films prepared by electrooxidation of. Metalloprotoporphyrins. J. Am. Chem. Soc., 1983, vol. 105, pp. 5601 – 5607.
24. Bedioui F., Devynck J., Bied-Charreton C. Immobilization of metalloporphyrins in electropolymerized films: design and applications. Acc. Chem. Res., 1995, vol. 28, pp. 30 – 36.
25. Bettelheim A., White B.A., Raybuck S.A., Murray R.W. Electrochemical polymerization of amino-, pyrrole-, and hydroxy-substituted tetraphenylporphyrins. Inorg. Chem., 1987, vol. 26, pp. 1009 – 1017.
26. Li G., Bhosale S., Tao S., Guo R., Bhosale S., Li F., Zhang Y., Wang T., Fuhrhop J.-H. Very stable, highly electroactive polymers of zinc (II)-5, 15-bisthienylphenyl porphyrin exhibiting charge-trapping effects. Polymer, 2005, vol. 46, pp. 5299 – 5307.
27. Armijo F., Goya M.C., Reina M., Canales M.J., Arévalo M.C., Aguirre M.J. Electrocatalytic oxidation of nitrite to nitrate mediated by Fe(III) poly-3-aminophenyl porphyrin grown on five different electrode surfaces. J. Molecular Catalysis A: Chemical, 2007, vol. 268, pp. 148 – 154.
28. Walter M.G., Wamser C.C. Synthesis and characterization of electropolymerized nanostructured aminophenylporphyrin films. J. Phys. Chem. C, 2010, vol. 114, pp. 7563 – 7574.
29. Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. *Poly*-aminophenylporphyrin film formation activated by superoxide anion radical. Macroheterocycles, 2015, vol. 8, no. 3. DOI: 10.6060/mhc150662k
30. Semeikin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. Synthesis of tetraphenylporphins with active groups in the phenyl rings. 1. Preparation of tetrakis(4-aminophenyl)porphin. Chemistry of heterocyclic compounds, 1983, vol. 18, no. 10, pp. 1046 – 1047.
31. Ormond A.B., Freeman H.S. Effects of substituents on the photophysical properties of symmetrical porphyrins. Dyes and Pigments, 2013, vol. 96, no. 2, pp. 440 – 448.
32. Lan M., Zhao H., Yuan H., Jiang C., Zuo S., Jiang Y. Absorption and EPR spectra of some porphyrins and metalloporphyrins. Dyes and Pigments, 2007, vol. 74, no. 2, pp. 357 – 362.

33. Stoynov Z.B., Grafov B.M., Savvova-Stoynova B.S., Elkin V.V. *Electrokhimicheski impedans* [Electrochemical impedance]. Moscow, Nauka Publ, 1991, 336 p.
34. Jovic V.D., Jovic B.M. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part I: Ag(111) in 0.01 M NaCl. J. Electroanal. Chem., 2003, vol. 541, pp. 1 – 11.
35. Nyikos L., Pajkossy T. Fractal dimension and fractional power frequency-dependent impedance of blocking electrodes. Electrochem. Acta, 1985, vol. 30, pp. 1533 – 1540.
36. Liu S.H. Fractal model for the ac response of a rough interface. Phys. Rev. Lett., 1985, vol. 55, no. 5, pp. 529 – 532.

Статья поступила в редакцию 3.12.2015 г.

Чуловская Светлана Альбертовна *— Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области электрохимии, материаловедения, макрогетероциклических соединений. E-mail: smk@isc-ras.ru.*

Кузьмин Сергей Михайлович *— Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), кандидат химических наук, научный сотрудник, специалист в области электрохимии и материаловедения. E-mail: smk@isc-ras.ru*

Шилов Александр Николаевич *— Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), аспирант, специализируется в области материаловедения, электрохимии органических соединений. E-mail: alexsandr.shilov@mail.ru.*

Парфенюк Владимир Иванович *— Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (153045, Иваново, ул. Академическая, 1), доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, специалист в области химии материалов. E-mail: vip@isc-ras.ru.*

Synthesis and property of semiconductor films of poly-5,10,15,20-tetrakis (4'-aminophenyl) porphirin

S. A. Chulovskaya, S. M. Kuzmin, A. N. Shilov, V. I. Parfenyuk

Poly-5,10,15,20-tetrakis (4'-aminophenyl) porphyrin (*poly*-H_2T(*p*-NH_2Ph)P) films were obtained on Pt electrode by superoxide assisted electrochemical polymerization[1]. According the atomic force microscopy study the surface of *poly*-H_2T(*p*-NH_2Ph)P) films is quite smooth and consists of homogeneous globules with an average size about 40 nm. The photoelectric response measuring indicates the p-type conductivity of *poly*-H_2T(*p*-NH_2Ph)P film semiconductor. The impedance spectroscopy data of *poly*-H_2T(*p*-NH_2Ph)P film is characterized using modified Randles-Ershler model. The kinetics of calculated parameters (change transfer resistance, capacitance and fractal dimension of surface) reveals the steps in the film formation.

Keywords*:* porphyrins, electropolymerization, organic semiconductor, surface morphology, impedance, fractal dimension.

Chulovskaya Svetlana *— G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS (Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia), PhD (chem), scientist, specialist in electrochemistry, material science, macroheterocyclic compounds. E-mail: smk@isc-ras.ru.*

Kuzmin Sergey *— G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS (Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia), PhD (chem), scientist, specialist in electrochemistry, material science, macroheterocyclic compounds. E-mail: smk@isc-ras.ru.*

Shilov Aleksandr *— G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS (Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia), scientist, specialist in material science, electrochemistry of organic compounds. E-mail: alexsandr.shilov@mail.ru.*

Parfenyuk Vladimir *— G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS (Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia), DrSci, professor, main scientist, specialist in electrochemistry, material science, macroheterocyclic compounds. E-mail: vip@isc-ras.ru.*