

09

Вибронные свойства органических полупроводников на основе монофталоцианида циркония

© М.А. Дронов, И.А. Белогорохов, Л.И. Белогорохова

ОАО „Гиредмет“, Москва

E-mail: jugqwerty@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2016 г.

Исследованы вибронные состояния органического полупроводника на основе молекул монофталоцианина циркония. Применение методов инфракрасной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеивания света позволили провести точное описание колебательных и вращательных переходов в органическом полупроводнике, содержащем атомы циркония.

Органические полупроводники являются перспективными материалами для современных задач микроэлектроники. Большинство существующих классов веществ, таких как порфирины, углеродные соединения, а также полимерные материалы и композиты на их основе, уже нашли свое применение в производственных задачах. Их используют в качестве эффективных добавок для ускорения процессов роста или синтеза [1], катализаторов химических реакций [2], веществ-диагностов и комплекс-агентов в биомедицине. И здесь следует учесть, что для повышения эффективности описанных выше задач нужно обязательно улучшать используемые в работах материалы. Получаемый в ходе нового синтеза комплекс молекул может не просто усилить нужный эффект, но и предоставить дополнительную информацию об уже изученном классе веществ, в котором были произведены небольшие изменения. Для улучшения свойств органических полупроводников можно использовать такой элемент, как цирконий. Благодаря высокой пластичности и стойкостям к коррозии, этот элемент активно используется в атомной промышленности, а оксид циркония — один из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Органические полупроводники, содержащие в своей молекулярной структуре данный элемент или его соединения, могут также представлять большой интерес для современных технологических задач. В данной работе представлены исследования вибронных перехо-

дов в образцах монофталоцианина циркония. Фталоцианины выбраны как органическая матрица для внедрения атомов циркония, поскольку данный класс веществ хорошо зарекомендовал себя как перспективный материал для биомедицинских приложений, а также задач опто- и микроэлектроники [3–4].

Исследованные в работе образцы монофталоцианина циркония были получены в ходе стандартных химических реакций, описанных в работе [5,6]. Готовые образцы наносились на кварцевые и кремниевые подложки методом жидкокапельной адсорбции. Толщина полученных слоев при этом составила $100\ \mu\text{m}$ и контролировалась с помощью оптического микроскопа.

Для изучения вибронных переходов в органических композиционных материалах использовались методы инфракрасной спектроскопии (ИК) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) [7]. Для регистрации спектров КРС при возбуждении излучением на длине волны $514\ \text{nm}$ (Ar^+ -лазер) использовался спектрометр Horiba Jobin-Yvon T64000, оборудованный многоканальным CCD-детектором с LN2-охлаждением (жидким азотом). Спектральное разрешение по волновым числам составляло $1\ \text{cm}^{-1}$. Для измерений КРС использовалась геометрия обратного рассеяния света при падении излучения нормально к поверхности образца. Для регистрации спектров пропускания использовались фурье-спектрометр IFS 113 v и Tensor 26 фирмы Bruker. Разрешение по волновым числам составляло не меньше $1\ \text{cm}^{-1}$.

Результаты проведенных исследований показаны на рис. 1, 2.

Группы бензольных колец проявляют свои вибронные свойства в области $1610\ \text{cm}^{-1}$. В области $1529\ \text{cm}^{-1}$ проявляют свой след валентные колебания мезоатомов азота. Сложная мода колебаний пиррольного кольца и мезоатомов наблюдается при $1504\ \text{cm}^{-1}$ (рис. 1, *a*). Согласно экспериментальным данным по спектроскопии фталоцианинов, в зависимости от сложности строения молекулярного комплекса и его окружения положение данной моды может сдвигаться от 1499 до $1512\ \text{cm}^{-1}$.

Максимум сигнала на $1481\ \text{cm}^{-1}$ приходится на валентные колебания пиррольного кольца $\text{C}=\text{C}$. Характеризуя энергетическое состояние данной моды, следует отметить, что в экспериментальной кривой наблюдается 2 максимума на 1481 и $1467\ \text{cm}^{-1}$. Согласно работам по спектроскопии фталоцианинов, оба максимума описывают валентные колебания пиррольного кольца. Максимум на $1446\ \text{cm}^{-1}$ характеризует валентные колебания изоиндольной группы. Согласно теоретическим

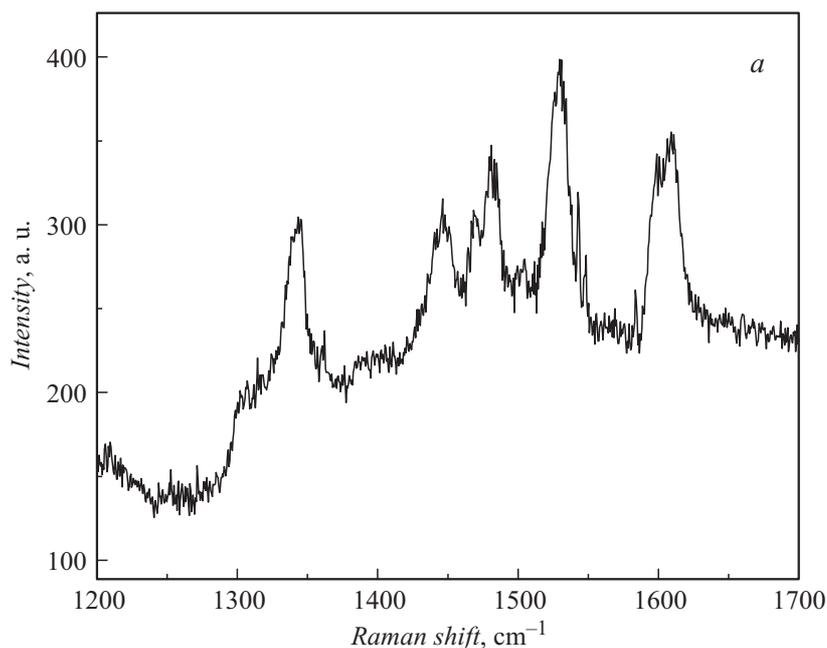


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света органического полупроводника на основе монофталоцианина циркония в области 1200–1700 (*a*) и 700–1300 cm^{-1} (*b*).

расчетам, изоиндольная группа может иметь в данной области дополнительные моды колебаний на 1428, 1396, 1372 cm^{-1} .

Изоиндольная группа также характеризуется максимумом интенсивности на 1344 cm^{-1} . В области 1304 cm^{-1} наблюдаются деформационные колебания C–H-групп. В области 900–1300 cm^{-1} наибольшую активность проявляют моды колебаний углерод-водородных связей. Максимумы интенсивности на 1252, 1229, 1209, 1190, 1165, 1118, 1083 cm^{-1} характеризуют вибранные свойства C–H-групп (рис. 1, *b*). Максимум интенсивности в области 1140 cm^{-1} отвечает дыхательной моде пиррольного кольца (рис. 1, *b*).

Максимумы интенсивности на 1032 и 988 cm^{-1} отвечают также валентным колебаниям углерод-водородных групп. Линия в области 948 cm^{-1} соответствует дыхательной моде бензольных групп.

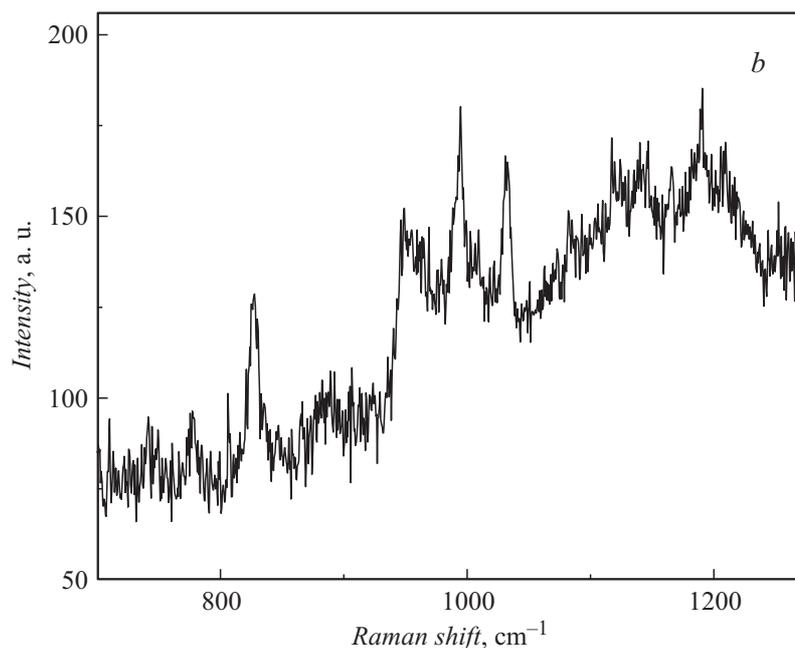


Рис. 1 (продолжение).

В области $650\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ четкие по интенсивности сигналы демонстрируют сигналы колебания фталоцианинового кольца, мезоатомов азота и углерод-водородных групп.

Фталоцианиновое кольцо проявляет свои вибронные свойства в виде ряда мод на $889, 835, 827, 696, 680\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, *b*). Указанные моды характеризуют дыхательные моды органического лиганда. Сложные моды смешанных деформационных колебаний изоиндольных групп и С–Н-групп в спектре комбинационного рассеяния света монофталоцианина циркония расположены на 866 и 846 cm^{-1} . Спектральные координаты на 806 и 777 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям С=N мезоатомов азота. Максимумы интенсивности на 739 и 724 cm^{-1} (рис. 1, *b*) отвечают деформационным колебаниям углерод-водородных групп. В экспериментальном спектре комбинационного рассеяния света монофталоцианина циркония наблюдается только максимум на 741 cm^{-1} .

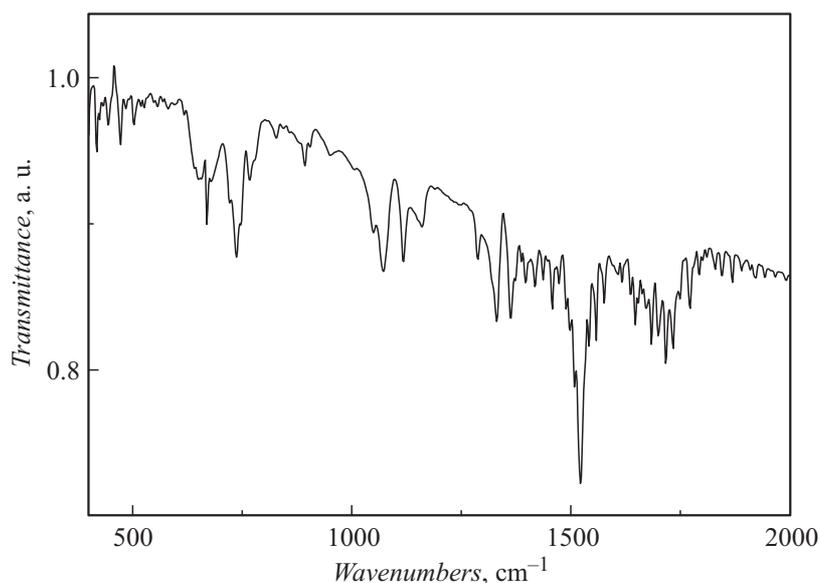


Рис. 2. Спектры пропускания органического полупроводника на основе монофталоцианина циркония в области 400–2000 cm^{-1} .

Минимумы поглощения на 1889, 1829, 1815, 1763, 1739, 1716, 1657, 1632 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям бензольных колец изоиндольных групп (рис. 2). Максимум поглощения на 1584 cm^{-1} соответствует колебаниям мезоатомов азота. Линии на 1573 и 1548 cm^{-1} характеризуют валентные колебания изоиндольных групп. Мода на 1423 cm^{-1} характеризует деформационные колебания углерод-водородных групп; 1403 и 1380 cm^{-1} отвечают валентным колебаниям изоиндольных групп; 1344 и 1321 cm^{-1} характеризуют колебания пиррольных колец лиганда (рис. 2).

Моды колебаний с координатами 1253, 1241, 1226, 1199, 1152, 1090, 990, 965, 947, 734 cm^{-1} соответствуют деформационным колебаниям углерод-водородных групп (рис. 2). Мода в области 1110 cm^{-1} отвечает смешанной моде валентных колебаний изоиндольной группы и деформационным колебаниям углерод-водородных групп. Спектральный интервал 800–600 cm^{-1} содержит информацию о вибронных состояниях фталоцианинового кольца (рис. 2).

В интервале $400\text{--}200\text{ см}^{-1}$ расположены максимумы поглощения, также отвечающие колебаниям углерод-водородных групп и фталоцианиновых колец. Результаты проведенного спектрального анализа соответствуют той информации, которая содержится в спектроскопических атласах гетероциклических соединений [8–15].

В ходе проведенных исследований были получены спектры пропускания и комбинационного рассеяния света органических полупроводников на основе монофталоцианина циркония. Проведена расшифровка спектральных линий пропускания в органическом полупроводнике монофталоцианина циркония в диапазоне $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Получены спектральные координаты основных молекулярных групп (изоиндольная, бензольная, мезоатомы, фталоцианиновое кольцо, углерод-водородные группы), характеризующих поведение органических комплексов фталоцианинов. Наличие линий поглощения, отвечающих колебаниям фталоцианинового кольца, подтверждает тот факт, что при формировании полупроводниковой пленки из гетероциклических комплексов молекулы фталоцианинов не претерпевают существенной деформации и не разрушаются.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы“ (соглашения о предоставлении субсидии 14.576.21.0029, уникальный код проекта RFMEF1BVB 14 X 0229). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта №15-32-70017 «мол_a_мос».

Список литературы

- [1] *Pushkarev V.E., Breusova M.O., Shulishov E.V., Tomilov Yu.V.* // Russ. Chem. Bull., Int. Edition. 2005. V. 54. N 9. P. 2087–2093.
- [2] *Zhukov V., Pushkarev V.E., Tomilova L.G., Zefirova N.S.* // Russ. Chem. Bull., Int. Edition. 2005. V. 54. N 9. P. 189–194.
- [3] *Белогорохов И.* Оптические и электрические свойства фталоцианиновых полупроводников. Структуры на основе молекулярных комплексов фталоцианинов, содержащих ионы лантанидов в качестве комплексообразователя. LAP Lambert Academic Publishing GmbH&Co. KG, 2010.
- [4] *Симон Ж., Андре Ж.-Ж.* Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988.
- [5] *Томилова Л.Г., Овчинникова Н.А., Лукьянец Е.А.* // ЖОХ. 1987. Т. 57. В. 9. С. 2100–2104.

- [6] *Pushkarev V.E., Tolbin A.Yu., Ryabova A.V., Tomilova L.G.* // *Mendeleev Community*. 2009. V. 19. N 1. P. 24–26.
- [7] *Лебедева В.В.* Техника оптической спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1986.
- [8] *Белогорохов И.А., Тихонов Е.В., Добровольский А.А., Галеева А.В., Артамкин А.И., Долженко Д.Е., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р.* // *Изв. вузов. Материалы электронной техники*. 2010. Т. 10. № 4. С. 27–31.
- [9] *Lu F., Cui J., Yan X.* // *Spectrochimica Acta. A*. 2006. V. 63. P. 550–555.
- [10] *Bao M., Bian Y., Rintoul L., Wang R., Arnold D.P., Ma C., Jiang J.* // *Vib. Spectrosc.* 2004. V. 34. P. 283–291.
- [11] *Lu F., Zhang L., Liu H., Yan X.* // *Vib. Spectrosc.* 2006. V. 39. P. 139–143.
- [12] *Bao M., Wang R., Rintoul L., Arnold D.P., Jiang J.* // *Vib. Spectrosc.* 2006. V. 40. P. 47–54.
- [13] *Su W., Bao M., Jiang J.* // *Vib. Spectrosc.* 2005. V. 39. P. 186–190.
- [14] *Белогорохов И.А., Тихонов Е.В., Бреусова М.О., Пушкарев В.Е., Зотеев А.В., Томилова Л.Г., Хохлов Д.Р.* // *ФТП*. 2007. Т. 41. В. 11. С. 1381–1383.
- [15] *Белогорохов И.А., Мартышов М.Н., Мамичев Д.А., Дронов М.А., Пушкарев В.Е., Рябчиков Ю.В., Форш П.А., Томилова Л.Г., Хохлов Д.Р.* // *ФТП*. 2010. Т. 44. В. 6. С. 795–800.