

Вибронные состояния в органических полупроводниках на основе безметалльного нафталоцианина, обнаружение гетероциклических соединений в гибкой диэлектрической матрице

© И.А. Белогорохов[¶], Е.В. Тихонов*, М.А. Дронов[†], Л.И. Белогорохова*, Ю.В. Рябчиков*, Л.Г. Томилова*, Д.Р. Хохлов*

„Гиредмет“, 119017 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[†] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

• Физический институт им. П. Лебедева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

(Получена 28 апреля 2011 г. Принята к печати 16 мая 2011 г.)

Вибронные свойства полупроводниковых структур на основе безметалльных молекул нафталоцианина были исследованы с помощью методов ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Новые линии поглощения были обнаружены и расшифрованы в спектрах пропускания указанных материалов. В области $2830\text{--}3028\text{ см}^{-1}$ наблюдаются три линии пропускания, характеризующие углерод–водородные связи периферийных молекулярных групп. Спектральные координаты линий следующие: 2959, 2906 и 2866 см^{-1} . Обнаружено, что в спектрах комбинационного рассеяния света фталоцианиновое кольцо может также проявлять свои вибронные свойства на 767 , 717 и 679 см^{-1} . С помощью метода ИК-спектроскопии осуществлено описание молекул нафталоцианина в органической диэлектрической матрице из микрофибровых волокон. Показано, что совокупность колебаний, характеризующих изоиндолную группу, пиррольное кольцо, нафта-группу и С–Н связи, достаточно точно позволяет описывать вибронные состояния нафталоцианинового комплекса в сложной гетеросистеме. Спектральный интервал, в котором расположены основные моды, характеризующий нафталоцианиновый полупроводник в гетеросистеме, расположен в интервале $600\text{--}1600\text{ см}^{-1}$.

Сравнение рассматриваемых составов сложных систем с аналогичной гетеросистемой, содержащей дифталоцианин лютеция, доказало малость ошибки.

1. Введение

Органические материалы раскрывают перед современными потребностями промышленности и технологии новые методы и способы решения неординарных конструктивных задач [1–8]. Среди органических полупроводников особое внимание привлекают фталоцианиновые комплексы. Широкий класс веществ, включающий в себя такие гетероциклические соединения, как субфталоцианин [9] и супрафталоцианин [10], может найти широкое применение в современной микро- и оптоэлектронике. Нафталоцианины, равно как и фталоцианиновые комплексы эрбия, усиливают фотовольтаические свойства многостенных нанотрубок [11,12]. В частности этому способствует наличие дополнительной системы пи-электронов благодаря четырем добавочным бензольным группам [13]. Способность кремниевых нафталоцианиновых комплексов образовывать триплетные состояния при поглощении квантов света в красной области спектра и обратимая реакция с молекулами кислорода позволили использовать нафталоцианины как генераторы синглетного кислорода [14]. Для детального описания свойств нафталоцианиновых комплексов необходимо проводить анализ их свойств,

а также динамику изменений этих свойств в той неорганической матрице, чьи характеристики необходимо изменить или усилить. Для исследования физических свойств нафталоцианиновых комплексов в сторонней диэлектрической матрице в данной работе используется метод инфракрасной спектроскопии (ИК). Данный метод контроля за состоянием нафталоцианинового комплекса имеет одно важное преимущество перед химическими и ионно-плазменными методами анализа: воздействие на систему не приводит к ее разрушению.

Основная цель настоящей работы заключается в детальном исследовании вибронных состояний в органических полупроводниках на основе безметалльного нафталоцианина с помощью методов ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС).

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Молекулы безметалльного нафталоцианина синтезировались согласно стандартному методу, описанному в работе [15].

Готовые фталоцианиновые комплексы наносились на кремниевые и кварцевые подложки методом жидкокапельной адсорбции.

[¶] E-mail: jugqwerty@mail.ru

Вибронные свойства органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов исследовались методом КРС и ИК-спектроскопии. Регистрация спектров КРС при возбуждении излучением на длине волны 514 нм (Ar^+ -лазер) осуществлялась на микрорамановском спектрометре Horiba Jobin-Yvon T64000. Спектральное разрешение по волновым числам составляло 1 см^{-1} . Для измерений КРС использовалась геометрия обратного рассеяния света при падении излучения нормально к поверхности образца. Измерения проводились при комнатной температуре.

Для регистрации спектров пропускания в средней и дальней ИК-областях спектрального диапазона использовались фурье-спектрометр IFS 113v и Tensor 26 фирмы „Bruker“. Разрешение по волновым числам составляло 2 см^{-1} .

Для изучения поведения фталоцианиновых комплексов в гибкой диэлектрической матрице синтезированные комплексы нафталоцианинов адсорбировались внутрь органической пористой матрицы из микрофибровых волокон. В качестве растворителя брался тетрагидрофуран (ТГФ).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В области $2830\text{--}3028 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются три линии пропускания, характеризующие углерод–водородные связи периферийных молекулярных групп. Как показано на рис. 1, спектральные координаты линий следующие: 2959 , 2906 и 2866 см^{-1} . Согласно работам [16–20], в указанной области могут располагаться две симметричные и две асимметричные моды колебаний, но в некоторых полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов [16] низкочастотная асимметричная мода может не проявляться (рис. 1).

Линия на 1943 см^{-1} отвечает валентным колебаниями $\text{C}=\text{C}$ ближайших к центру молекулы бензольных колец. В спектре комбинационного рассеяния на 1938 см^{-1} может проявляться линия слабой интенсивности, также характеризующая указанную моду.

Линии поглощения, расположенные на 1830 и 1803 см^{-1} могут отвечать колебаниям нафта-группы (дополнительного бензольного кольца, присоединенного к молекулярной группе изоиндола). В указанные линии поглощения также могут давать вклад деформационные $\text{C}=\text{N}$ колебания и валентные колебания пиррольного кольца.

В области 1770 см^{-1} в спектрах пропускания можно увидеть линию слабой интенсивности, отвечающую валентным колебаниям $\text{C}=\text{N}$ изоиндольной группы и мезоатомов (рис. 2). Также в данной области могут проявлять себя линии поглощения на 1761 , 1751 и 1750 см^{-1} , характеризующие валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ бензольных колец, принадлежащих нафта-группе. Ука-

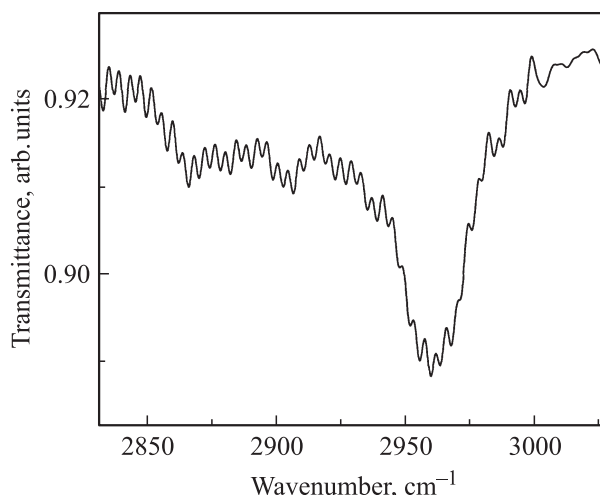


Рис. 1. Спектральные характеристики пропускания для органического полупроводника на основе безметаллических нафталоцианинов в области $2831\text{--}3020 \text{ см}^{-1}$.

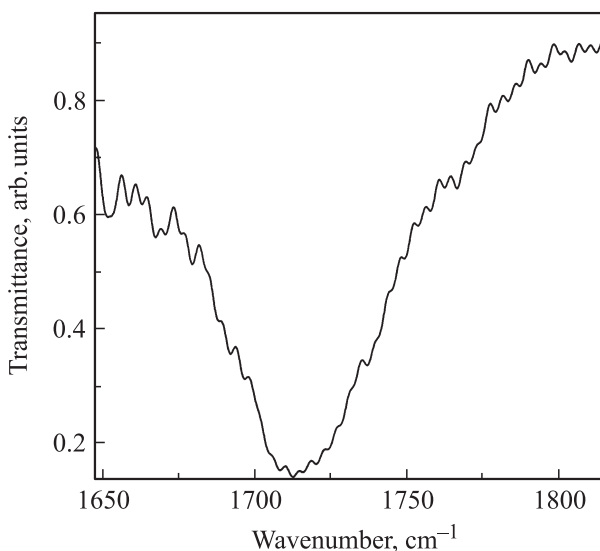


Рис. 2. Спектральные характеристики пропускания для органического полупроводника на основе безметаллических нафталоцианинов в области $1647\text{--}1818 \text{ см}^{-1}$.

занные линии сложны для однозначной интерпретации, поскольку характеризуются слабой интенсивностью.

Колебания нафта-группы также проявляют свои вибронные свойства, давая существенный вклад в линию поглощения на 1720 см^{-1} . В интенсивность указанной линии также дают вклад валентные колебания $\text{C}=\text{N}$ пиррольного кольца и деформационные колебания $\text{C}=\text{N}$ связей, расположенных вдоль бензольных колец.

Минимумы поглощения, расположенные на 1712 , 1669 , 1651 и 1569 см^{-1} , отвечают валентным колебаниям бензольных колец, расположенных ближе к центру молекулярного комплекса. Минимумы поглощения в области 1545 и 1530 см^{-1} характеризуют смешанную

моду мезоатомов и группы изоиндола, а также колебания самой изоиндольной группы.

В области $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания изоиндола, которым отвечают линии на 1509 , 1497 , 1432 и 1415 см^{-1} . Этим же модам соответствует линия поглощения на 1365 см^{-1} .

В области 1460 см^{-1} в спектре пропускания органического полупроводника на основе безметалльного нафталоцианина наблюдается линия поглощения, характеризующая валентные колебания изоиндола и деформационные колебания С–Н связей. Аналогичное происхождение имеет линия слабой интенсивности на 1431 см^{-1} (рис. 3).

Линия на 1415 см^{-1} отвечает смешанной моде деформационных колебаний пиррольного кольца, деформационных колебаний С–Н связей и валентных колебаний С–N изоиндольной группы и мезоатомов (рис. 3).

Валентные колебания изоиндола проявляют свои вибронные свойства на 1407 см^{-1} .

Линия на 1324 см^{-1} характеризует деформационные колебания всех С–Н связей, расположенных по периметру молекулы нафталоцианина (рис. 3).

Минимум поглощения на 1253 см^{-1} характеризует деформационные колебания всех С–Н связей, расположенных по периметру молекулы нафталоцианина (рис. 3).

В области 1211 см^{-1} может заметить вклад в вибронный спектр нафталоцианинового полупроводника смешанной моды валентных колебаний нафта-группы и деформационных колебаний С–Н связей (рис. 3).

Смешанная мода деформационных колебаний нафта-группы, связей С–Н и N–Н пиррольного кольца расположена в области 1058 см^{-1} (рис. 4). Рядом с указанной линией в области 1052 см^{-1} может проявляться смешанная мода деформационных колебаний нафта-группы и валентных колебаний связей изоиндола и азо-атомов.

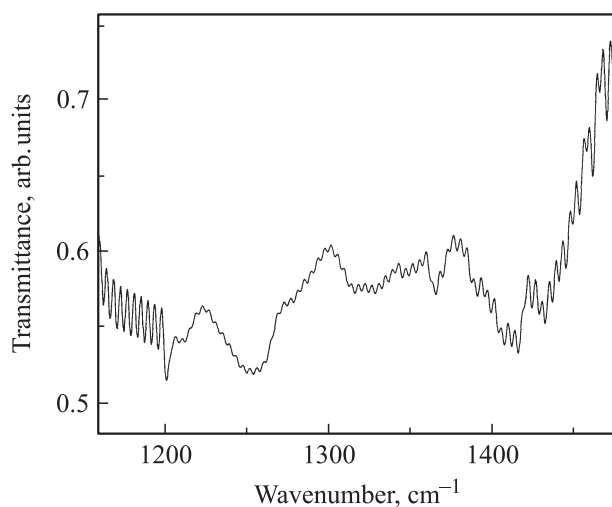


Рис. 3. Спектральные характеристики пропускания для органического полупроводника на основе безметалльных нафталоцианинов в области $1160\text{--}1473\text{ см}^{-1}$.

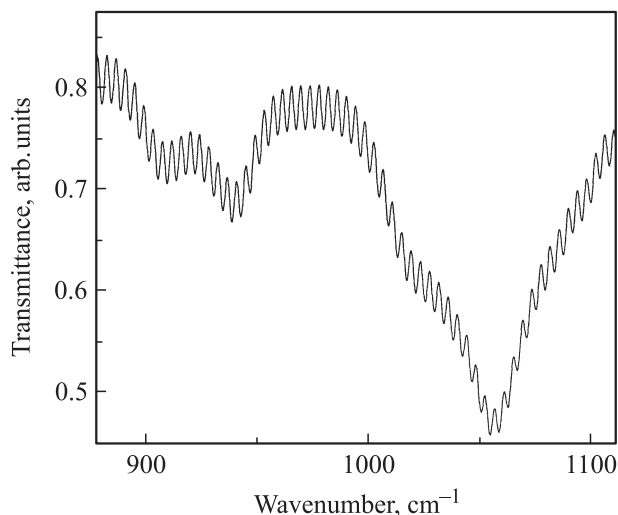


Рис. 4. Спектральные характеристики пропускания для органического полупроводника на основе безметалльных нафталоцианинов в области $878\text{--}1111\text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания изоиндольной группы также присутствуют на 543 см^{-1} .

Линия на 936 см^{-1} (рис. 4) может отвечать деформационным колебаниям изоиндольной группы.

Линия на 613 см^{-1} характеризует валентные колебания фталоцианинового кольца.

В области 604 см^{-1} наблюдается мода крутильных колебаний изоиндола и нафта-группы. Последняя мода также может себя проявлять на 571 , 568 , 565 , 562 , 516 и 503 см^{-1} .

Дыхательная мода фталоцианинового кольца отвечает за линии на 493 , 484 , 445 и 175 см^{-1} .

Внеплоскостные колебания нафта-группы отвечают за линии поглощения на 439 , 428 и 424 см^{-1} .

В спектральных зависимостях комбинационного рассеяния света выявлено присутствие набора максимумов, расположенных на 1629 , 1596 , 1538 , 1407 , 1356 , 825 , 767 , 717 и 679 см^{-1} , которые также полно описывают картину колебательных и вращательных переходов внутри исследуемого органического полупроводника (рис. 5–8).

Максимумы на 1629 , 1596 и 1538 см^{-1} отвечают валентным колебаниям бензольных колец (рис. 5).

Линии КРС на 1407 и 1356 см^{-1} отвечают валентным колебаниям изоиндольной группы. Сигнал на 1365 см^{-1} представляет собой смешанную моду валентных колебаний нафта-группы и пиррольного кольца.

Линии КРС, расположенные на 1305 и 1321 см^{-1} , характеризуют смешанную моду валентных колебаний С=C пиррольного кольца и валентных колебаний бензольных групп (рис. 6).

Максимум на 1278 см^{-1} соответствует сложной моде валентных колебаний бензольной группы и деформационным колебаниям С–Н связей. Деформационные

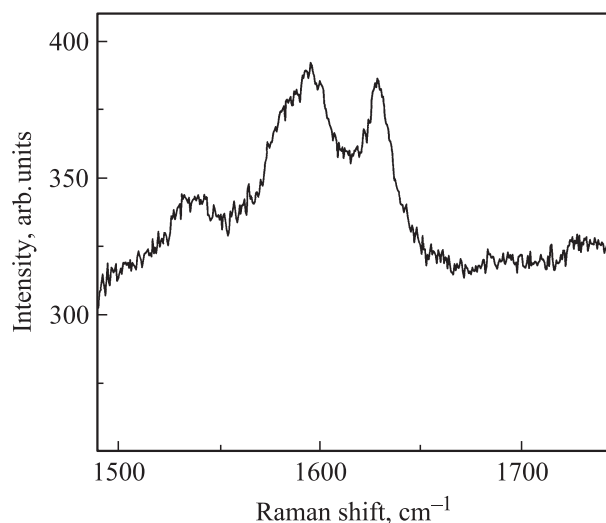


Рис. 5. Спектральные характеристики сигнала комбинационного рассеяния для органического полупроводника на основе безметалльных фталоцианинов в области 1490-1744 cm^{-1} .

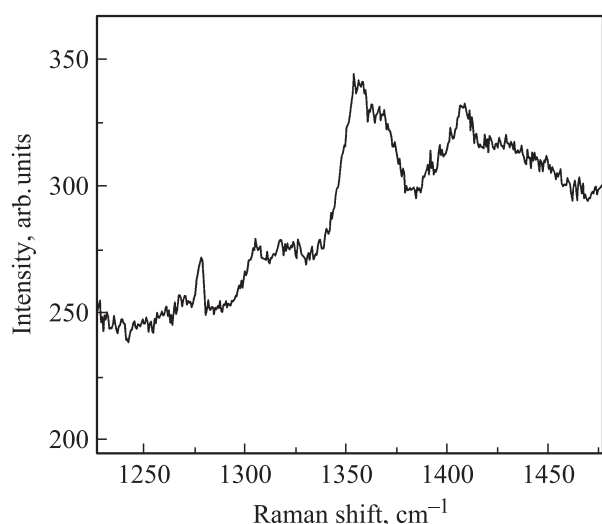


Рис. 6. Спектральные характеристики сигнала комбинационного рассеяния для органического полупроводника на основе безметалльных фталоцианинов в области 1227-1476 cm^{-1} .

колебания С-Н связей также проявляют себя на 1219, 1178 и 1086 cm^{-1} (рис. 7).

На 1143 cm^{-1} (рис. 7) наблюдается мода дыхательных колебаний пиррольного кольца.

Линия КРС на 827 cm^{-1} отвечает деформационным колебаниям С=Н связей вне плоскости.

Максимум КРС на 767 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям фталоцианинового кольца.

Линия КРС, находящаяся в диапазоне 717 cm^{-1} , отвечает крутильным колебаниям фталоцианинового кольца.

Сигнал КРС на 679 cm^{-1} отвечает дыхательной моде нафталоцианиновых колец.

Все полученные в данной работе данные находятся в хорошем соответствии с литературой [21,22].

Используя детальную информацию о вибронных состояниях органического полупроводника на основе нафталоцианинов, можно провести описательную характеристику органической гетеросистемы, состоящей из микрофibrовых волокон и молекулярных комплексов фталоцианинов. В качестве основного метода контроля гетеросистемы используется ИК-спектроскопия. Выбор данной методики обусловлен универсальностью геометрии расположения образца относительно источника излучения. На рис. 9 представлен спектр диэлектрической матрицы, состоящей из микрофibrовых волокон. Как видно из приведенных данных, спектр диэлектрической матрицы является довольно сложным для анализа, поскольку изобилует многими линиями поглощения в об-

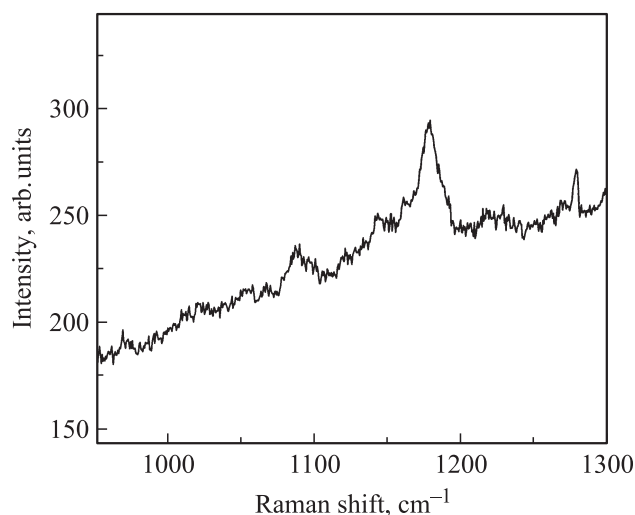


Рис. 7. Спектральные характеристики сигнала комбинационного рассеяния для органического полупроводника на основе безметалльных фталоцианинов в области 952-1200 cm^{-1} .

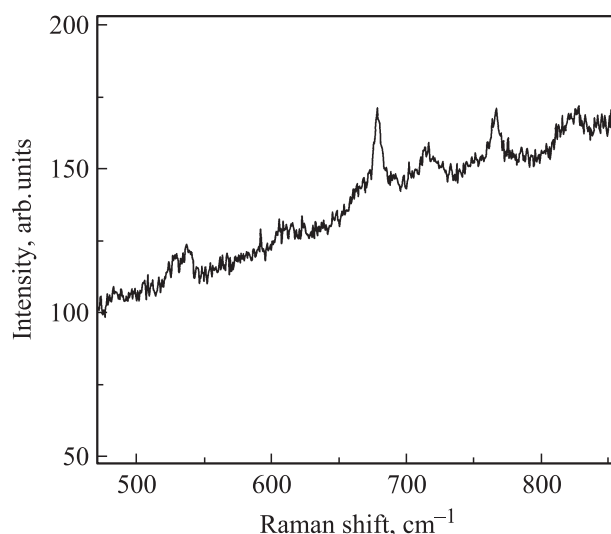


Рис. 8. Спектральные характеристики сигнала комбинационного рассеяния для органического полупроводника на основе безметалльных нафталоцианинов в области 472-856 cm^{-1} .

ласти от 7000 до 500 cm^{-1} . Чтобы доказать корректность выбора метода контроля гетеросистемы, в качестве сравнительного образца взята структура из микрофibrовых волокон и дифталоцианина лутеция (рис. 10–11). На рис. 10 показано, что метод ИК-спектроскопии позволяет обнаруживать в матрице типа микрофibrовых волокон внутрицентровые переходы (6400 cm^{-1}) в оболочке лантанида (рис. 10, кривая 1). Из сравнения кривых 1 и 2 можно увидеть, что данный метод анализа сложных гетеросистем позволяет избежать методических неточностей. В частности, при исследовании гетероси-

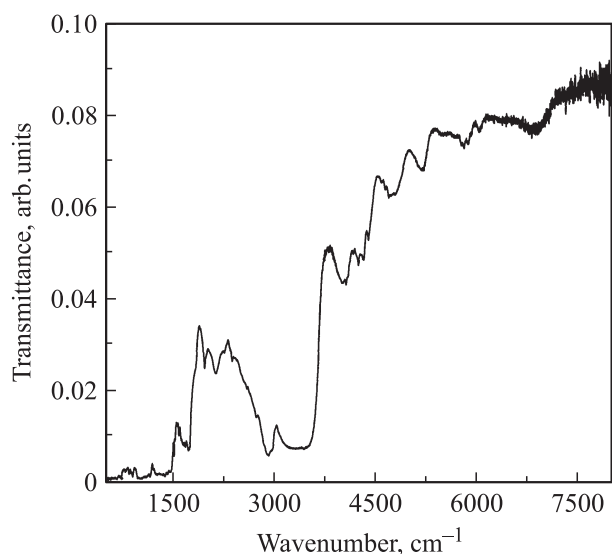


Рис. 9. Спектральные зависимости пропускания для гетеросистемы на основе микрофibrовых волокон в области 500–7000 cm^{-1} .

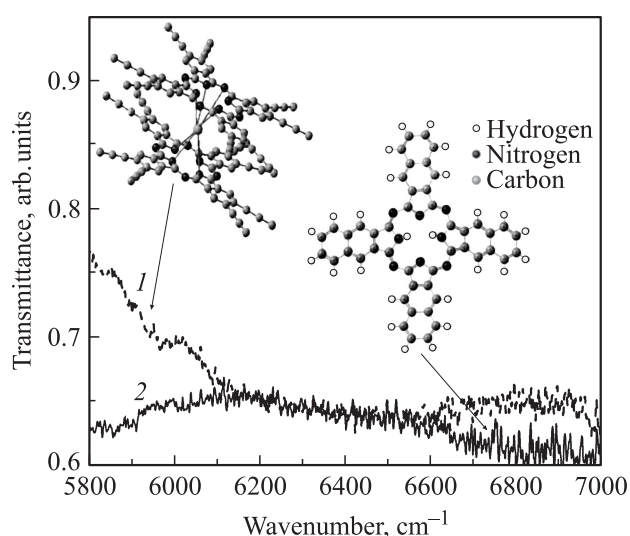


Рис. 10. Спектральные зависимости пропускания для гетеросистемы на основе микрофibrовых волокон и фталоцианиновых комплексов в области 5800–7000 cm^{-1} . Кривая 1 — дифталоцианин лутеция, кривая 2 — безметалльный нафталоцианин.

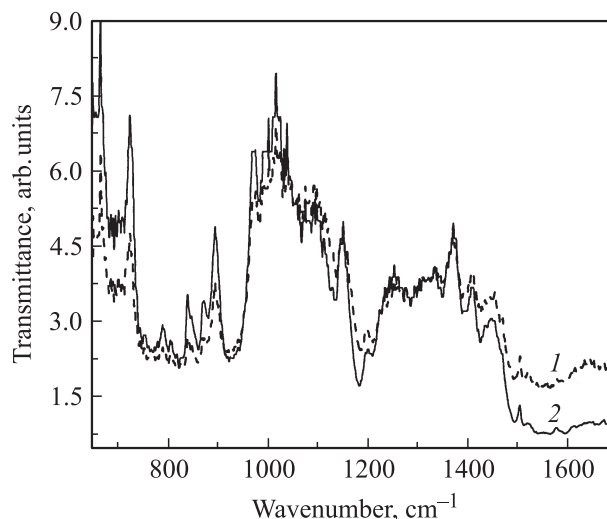


Рис. 11. Спектральные зависимости пропускания для гетеросистемы на основе микрофibrовых волокон и фталоцианиновых комплексов в области 500–1700 cm^{-1} . Кривая 1 — дифталоцианин лутеция, кривая 2 — безметалльный нафталоцианин.

стемы, содержащей нафталоцианиновый полупроводник, минимум поглощения в области 6400 cm^{-1} отсутствует, что отлично коррелирует с особенностями химического состава внедряемых в матрицу фталоцианиновых комплексов. Из анализа приведенных спектров можно увидеть, что поведение фталоцианиновых полупроводников в микрофibrовой системе может быть достаточно точно описано с помощью ИК-спектроскопии в области от 600 до 1600 cm^{-1} (рис. 11). Основными линиями поглощения, характеризующими данный образец, можно указать совокупность колебаний, характеризующих изоиндольную группу, пиррольное кольцо, нафта-группу и С–Н связи. Интервал 600–800 cm^{-1} , в котором расположены колебания фталоцианинового кольца, для интерпретации не подходит, поскольку линии поглощения фталоцианинового полупроводника модулируются интенсивным поглощением молекулами матрицы.

4. Заключение

Получены и проанализированы спектральные зависимости поглощения в средней ИК-области для органических полупроводников на основе безметалльного нафталоцианина. Показано, что в области 2830–3028 cm^{-1} наблюдаются три линии пропускания, характеризующие углерод–водородные связи периферийных молекулярных групп. Найдена серия линий, отвечающая крутильным колебаниям нафта-группы. Кроме того, проведена детальная расшифровка спектральной зависимости комбинационного рассеяния света, обнаружено, что фталоцианиновое кольцо проявляет свои вибронные свойства в виде линий на 767, 717 и 679 cm^{-1} .

Показано, что с помощью ИК-спектроскопии можно однозначно проводить анализ и контроль за состоянием сложных гетероциклических молекул в гетеросистемах на основе микрофибровых волокон.

Обнаружено, что основные линии поглощения, характеризующие состояния фталоцианинового полупроводника в сложной матрице, расположены в интервале $600\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и отвечают колебаниям изоиндолной группы, пиррольного кольца, нафта-группы и C–H связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (контракт № 02.740.11.01319) и РФФИ (грант № 09-02099698-а).

Список литературы

- [1] L. Donaldson. *Materialstoday*, **13**, 8 (2010).
- [2] L. Donaldson. *Materialstoday*, **13**, 9 (2010).
- [3] J. Agbenyega. *Materialstoday*, **13**, 13 (2010).
- [4] Ч. Пул, мл., Ф. Оуэнс. *Мир материалов и технологий. Нанотехнологии* (М., Техносфера, 2009).
- [5] J. Agbenyega. *Materialstoday*, **13**, 10 (2010).
- [6] Ю. Альтман. *Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений* (М., Техносфера, 2008).
- [7] J. Patterson, M.M. Martino, J.A. Hubbell. *Materialstoday*, **13**, 14 (2010).
- [8] L. Donaldson. *Materialstoday*, **13**, 10 (2010).
- [9] D.D. Diaz, H.J. Bolink, L. Cappelli, C.G. Claessens, E. Coronado, T. Torres. *Tetrahedron Lett.*, **18**, 4657 (2007).
- [10] N.B. McKeown. *Phthalocyanine materials. Synthesis, Structure and Function* (Cambridge University Press, 1998).
- [11] L. Cao, H.-Z. Chen, H.-B. Zhou, L. Zhu, J.-Z. Sun, X.-B. Zhang, J.-M. Xu, M. Wang. *Adv. Mater.*, **15**, 909 (2003).
- [12] W. Feng, Y. Li, Y. Feng, J. Wu. *Nanotechnology*, **17**, 3274 (2006).
- [13] P.A. Firey, W.E. Michael, A.J. Rodgers. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7626 (1988).
- [14] S. Hayashida, N. Hayashi. *Chem. Mater.*, **3**, 92 (1991).
- [15] Р.Т. Кузнецова, Н.С. Савенкова, Г.В. Майер, С.М. Арабей, Т.А. Павич, К.Н. Соловьев. *ЖПС*, **74**, 439 (2007).
- [16] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Д.А. Мамичев, М.А. Дронов, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **44**, 795 (2010).
- [17] И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **41**, 1221 (2007).
- [18] А.В. Зиминов, С.М. Рамш, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.В. Шаманин, Т.А. Юрре. *ФТП*, **40** (10), 1161 (2006).
- [19] F. Lu, Q. Cui, X. Yan. *Spectrochim Acta, Pt A*, **65**, 221 (2006).
- [20] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, D.P. Arnold, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **40**, 47 (2006).
- [21] X. Sun, L. Rintoul, Y. Bian, D.P. Arnold, R. Wang, J. Jiang. *J. Raman. Spectrosc.*, **34**, 306 (2003).
- [22] F. Lu, L. Rintoul, X. Sun, D.P. Arnold, X. Zhang, J. Jiang. *J. Raman. Spectrosc.*, **35**, 860 (2004).

Редактор Л.В. Беляков

Vibronic states in organic semiconductor based on non-metall naphthalocyanine. Detecting of hetherocycling phthalocyanine compounds in versatilitable dielectric matrix

I.A. Belogorokhov, E.V. Tikhonov*, M.A. Dronov†, L.I. Belogorokhova*, Yu.V. Ryabchikov•, L.G. Tomilova*, D.R. Khokhlov*

Institute of Rare Metals,
Moscow, 119017, Russia

* Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

† Prokhorov General Physics Institute,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia

• Lebedev Physical Institute,
Russian Academy of Sciences
119991 Moscow, Russia

Abstract Transmittance and Raman spectra of organic semiconductors based on non-metall naphthalocyanine molecules in the middle IR-region were obtained and analyzed. Several new lines in transmittance and Raman spectra of phthalocyanine ring and naphtha-group were observed and assigned. It was also shown that in the range of $2830\text{--}3028\text{ см}^{-1}$ only three absorption lines of C–H groups are present at 2959 см^{-1} , 2906 см^{-1} and 2866 см^{-1} . It has been demonstrated that the phthalocyanine ring may reveal new lines at 767 см^{-1} , 717 см^{-1} and 679 см^{-1} in the Raman spectrum. Control of vibronic states of naphthalocyanine complexes in complicated microfibred matrix was carried out in terms of FTIR spectroscopy. Transmittance spectra of hetherosystems made of microfibred matrix and phthalocyanine complexes depicted that vibronic modes of izoindoline groups, C–H bonds, naphtha-groups and pirrole ring may provide exact information about behaviour of naphthalocyanine complex in complicated composite structure. The main spectral region, characterises naphthalocyanine complex in microfibred matrix lies in $600\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ interval.