

# Особенности спектральных зависимостей пропускания в органических полупроводниках на основе молекул трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция

© И.А. Белогорохов<sup>1,¶</sup>, Е.В. Тихонов<sup>2</sup>, М.А. Дронов<sup>3</sup>, Л.И. Белогорохова<sup>2</sup>,  
Ю.В. Рябчиков<sup>4</sup>, Л.Г. Томилова<sup>2</sup>, Д.Р. Хохлов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> „Гиредмет“,  
119017 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт общей физики Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Физический институт Российской академии наук,  
119991 Москва, Россия

(Получена 19 апреля 2011 г. Принята к печати 29 апреля 2011 г.)

В работе проведены исследования вибронных свойств органических полупроводников на основе молекул трет-бутилзамещенных дифталоцианинов лютеция. Методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света было показано, что при замене нескольких атомов углерода в исходных фталоцианиновых (Pc) лигандах на атомы изотопа <sup>13</sup>C наблюдается спектральный сдвиг положения основных линий поглощения, характеризующих бензольную, изоиндольную группу, а также периферийные C–H группы. Сравнение спектральных характеристик показало, что величина смещения может меняться от 3 до 1 см<sup>-1</sup>.

## 1. Введение

Органические полупроводники являются перспективным материалом для современной оптоэлектроники. Связанная между собой система  $\pi$ -электронов, обеспечивающая возможность генерации носителей заряда в структуре, и прочный углеродный остов с отсутствующими дислокационными дефектами придают органическим материалам неоспоримые преимущества перед традиционными полупроводниками. Главный недостаток широкого класса органических полупроводников заключается в сложности контроля за выходом реакции или способах очистки изначальных реактивов [1]. Органические полупроводники включают в себя не только узкоспециализированные системы, но и также классы веществ, чьи свойства можно легко изменять с помощью вариации центральных и периферийных групп. Типичным представителем такого класса органических полупроводников являются фталоцианиновые молекулярные комплексы, симметрия и топология которых позволяет варьировать излучательные [2], оптические [3], транспортные [4] и магнитные [5] свойства путем замены находящегося в центре органического лиганда иона комплексообразователя или замены молекулярных групп, располагающихся на периферии фталоцианинового лиганда. Последние исследования в области биотехнологий показали, что комплексы органических полупроводников типа дифталоцианина могут найти широкое применение в микробиологии и медицине [6,7]. В работе [8] показано, что методом инкапсулирования можно с помощью дифталоцианина эрбия и многостенной углеродной

нано трубки создать элемент микроэлектроники [9–11], обладающий одномерной размерностью.

Из приведенных выше данных можно сделать вывод о важности дифталоцианиновых структур для современных технологических тенденций. Здесь же следует отметить, что идеальными показателями, пригодными для всех областей развивающейся технологии, эти полупроводниковые системы не обладают ввиду того, что развитая система молекулярных орбиталей, а также наличие большого числа вибронных состояний, могут обеспечивать интенсивную безызлучательную аннигиляцию экситонов и неравновесных носителей заряда, вызывая дополнительные флуктуации механико-эластических свойств всей полупроводниковой системы. Настоящая работа посвящена исследованию спектральных особенностей зависимостей пропускания в органических полупроводниках на основе молекул трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция, а также динамики колебательных и вращательных мод при изменении структурных элементов лиганда.

## 2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Для регистрации спектров пропускания использовались Фурье-спектрометр IFS 113v и Tensor 26 фирмы Bruker. Разрешение по волновым числам составляло 2 см<sup>-1</sup>.

Молекулярные комплексы трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция были синтезированы согласно методу, описанному в работе [12].

Для изучения влияния молекулярного веса органического лиганда на спектральные характеристики основ-

¶ E-mail: jugqwerty@mail.ru

ных структурных групп была реализована идея замены нескольких атомов углерода ( $Z = 6$ ), входящих в состав фталоцианинового кольца, на изотопы  $^{13}\text{C}$ . Для упрощения методов синтеза замена проводилась не полностью, а лишь частично. Заменяющие атомы  $^{13}\text{C}$  вошли в состав изоиндолных групп.

Готовые фталоцианиновые комплексы наносились на кремниевые подложки методом жидко-капельной адсорбции.

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

Измерения проводились при комнатной температуре.

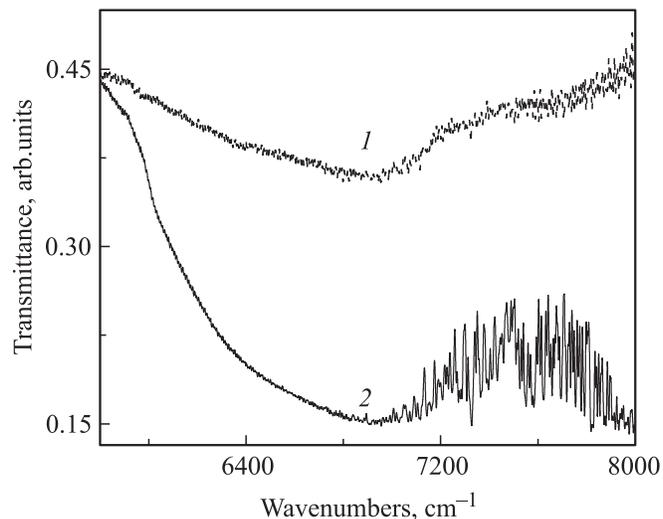
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Расшифровка спектров комбинационного рассеяния органического полупроводника на основе дифталоцианина лютеция проводилась по спектроскопическим атласам фталоцианиновых комплексов [13–18].

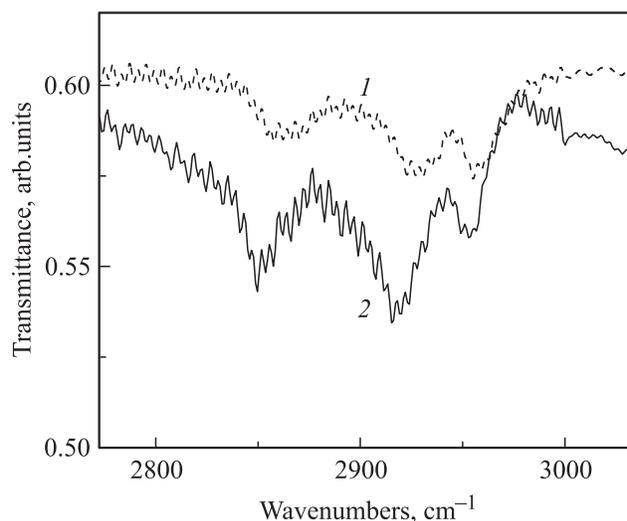
Комплексообразователь, соединяющий два фталоцианиновых лиганда между собой, проявляет свои оптические характеристики в области  $6000\text{--}7200 \text{ см}^{-1}$ . В случае рассматриваемого органического полупроводника, содержащего изотопы углерода  $^{13}\text{C}$ , ион лютеция определяет появление широкой полосы поглощения в области  $6900 \text{ см}^{-1}$ . Происхождение указанного минимума пропускания обусловлено электронными переходами внутри электронной оболочки лютеция (рис. 1).

В области  $3600\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$  в спектрах исследуемых полупроводниковых структур присутствует линия на  $3735 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая адсорбированному на поверхности полупроводника парам углекислого газа или кислорода (на рисунках не показана).

В интервале от  $3000$  до  $2800 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2) наблюдаются полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям углерод–водородных связей —  $\text{C-H}_n$  (где  $n = 1, 2, 3$ ). Среди указанных линий выделяются две симметричные моды на  $2849 \text{ см}^{-1}$ ,  $2915 \text{ см}^{-1}$  и одна асимметричная мода на  $2952 \text{ см}^{-1}$  [19]. Динамика атомов в  $\text{C-H}$  связях меняется при изотопическом замещении. В случае органического полупроводника, состоящего из дифталоцианина лютеция, содержащего изотопы  $^{13}\text{C}$ , положение указанных линий смещается в сторону больших волновых чисел. Положение асимметричной моды изменяется слабо. В частности, спектральные координаты симметричных мод будут соответствовать  $2862$  и  $2926 \text{ см}^{-1}$ , а асимметричной моды  $2955 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2).

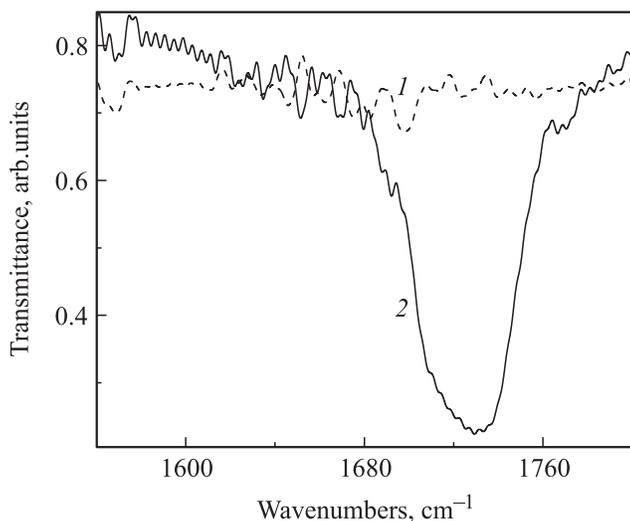


**Рис. 1.** Спектры пропускания органических полупроводников на основе трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция в диапазоне  $5800\text{--}8000 \text{ см}^{-1}$ . Кривая 1 — полупроводниковая структура, включающая изотоп  $^{13}\text{C}$ , кривая 2 — исходная структура.

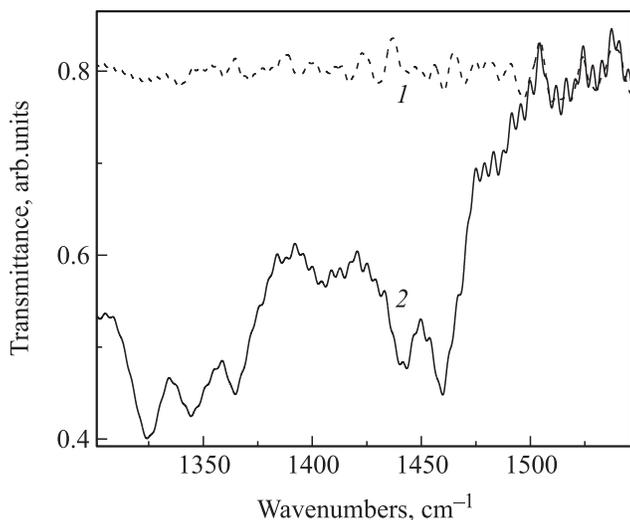


**Рис. 2.** Спектры пропускания органических полупроводников на основе трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция в диапазоне  $2770\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ . Кривая 1 — полупроводниковая структура, включающая изотоп  $^{13}\text{C}$ , кривая 2 — исходная структура.

Бензольная группа проявляет свои вибронные свойства в области  $1600\text{--}1750 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Координаты линий следующие:  $1729$ ,  $1635$  и  $1613 \text{ см}^{-1}$ . При замещении одного из атомов углерода изотопом  $^{13}\text{C}$  происходит смещение указанных линий в сторону меньших волновых чисел. Так, для изотопосодержащего полупроводника спектральные координаты принимают вид:  $1725$ ,  $1633$  и  $1610 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, при замене атомов углерода на изотопы  $^{13}\text{C}$  наблюдается сдвиг спектрального положения линий поглощения. Так, линия, отвечающая



**Рис. 3.** Спектры пропускания органических полупроводников на основе трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция в диапазоне  $1560\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ . Кривая 1 — полупроводниковая структура, включающая изотоп  $^{13}\text{C}$ , кривая 2 — исходная структура.



**Рис. 4.** Спектры пропускания органических полупроводников на основе трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция в диапазоне  $1300\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ . Кривая 1 — полупроводниковая структура, включающая изотоп  $^{13}\text{C}$ , кривая 2 — исходная структура.

валентным колебаниям бензольных колец, расположенная на  $1696\text{ см}^{-1}$ , изменяет свое положение на  $2\text{ см}^{-1}$  при введении в структуру молекулы изотопа  $^{13}\text{C}$ .

Линия поглощения на  $1514\text{ см}^{-1}$  отвечает смешанной моде колебаний пиррольного кольца и мезоатомов азота (рис. 4).

Линии поглощения на  $1485, 1460, 1440\text{ см}^{-1}$  характеризуют валентные колебания изоиндольной группы. Также изоиндольная группа отвечает моде колебаний, расположенной на  $1364\text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

Мода колебаний на  $1405\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям углерод-водородных связей. Аналогичную природу имеет линия поглощения, расположенная на  $1243\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания  $-\text{C}-\text{H}$  групп характеризуют линию пропускания на  $724\text{ см}^{-1}$ .

Происхождение линии поглощения, расположенной на  $1324\text{ см}^{-1}$ , объясняется валентными колебаниями пиррольного кольца. Инвариантность спектральных координат указанных линий объясняется тем фактом, что замещение атомов углерода на  $^{13}\text{C}$  происходит не целиком, а лишь частично. В связи с этим некоторые моды колебаний сохраняют свои параметры.

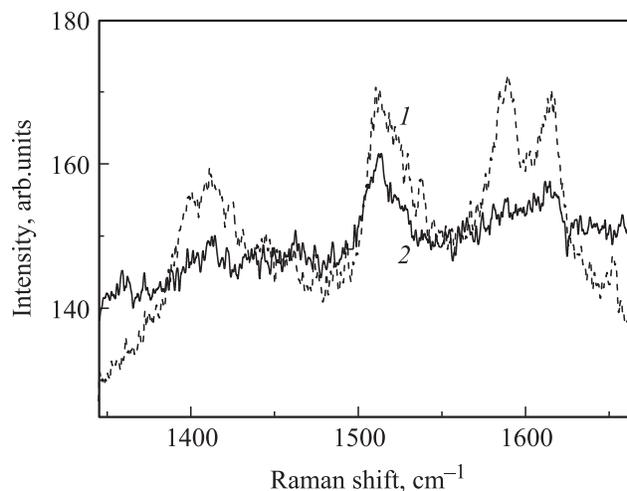
Фталофианиновое кольцо проявляет свои вибронные свойства в виде линии поглощения на  $759\text{ см}^{-1}$ .

Влияние изотопного замещения на вибронные свойства органического полупроводника было также обнаружено в спектральных зависимостях сигнала комбинационного рассеяния света (рис. 5–7).

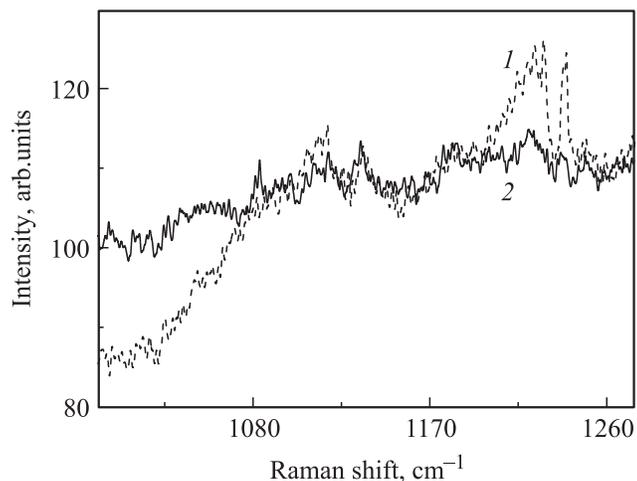
Линия КРС, расположенная на  $1614\text{ см}^{-1}$ , отвечает колебаниям бензольных колец и при замене атомов углерода на изотопы  $^{13}\text{C}$  смещается на  $1\text{--}3\text{ см}^{-1}$  (рис. 5).

Линия на  $1588\text{ см}^{-1}$  имеет высокую интенсивность и обладает четким профилем в органическом полупроводнике, содержащем атомы  $^{13}\text{C}$ . Как видно из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 5, в спектре обычного трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция указанный максимум имеет очень низкую интенсивность.

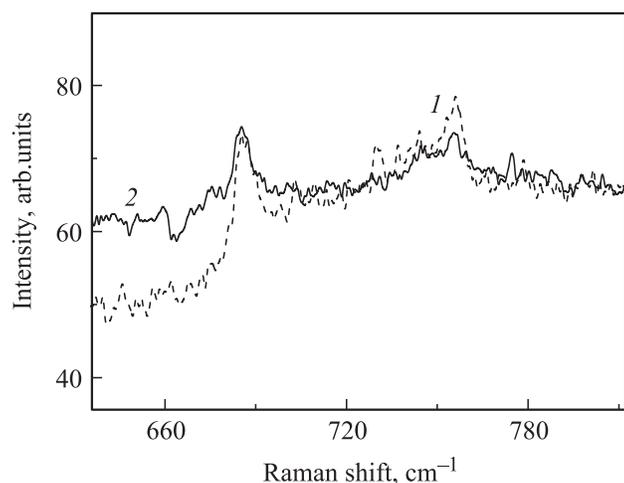
Положение линии, характеризующей колебания мезоатомов азота, также претерпевает изменения, и ее спектральные координаты изменяются с  $1513$  на  $1510\text{ см}^{-1}$  (рис. 5). Но максимум, отвечающий валентным колебаниям изоиндольной группы, расположенный в спектре дифталоцианина лютеция на  $1412\text{ см}^{-1}$ , при введении изотопов  $^{13}\text{C}$  в структуру молекулы смещается на  $1411\text{ см}^{-1}$ . Также указанный максимум в случае изотопосодержащего полупроводника может иметь



**Рис. 5.** Спектры комбинационного рассеяния света органических полупроводников на основе трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция в диапазоне  $1350\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ . Кривая 1 — полупроводниковая структура, включающая изотоп  $^{13}\text{C}$ , кривая 2 — исходная структура.



**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния света органических полупроводников на основе трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция в диапазоне  $1000\text{--}1280\text{ cm}^{-1}$ . Кривая 1 — полупроводниковая структура, включающая изотоп  $^{13}\text{C}$ , кривая 2 — исходная структура.



**Рис. 7.** Спектры комбинационного рассеяния света органических полупроводников на основе трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция в диапазоне  $820\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$ . Кривая 1 — полупроводниковая структура, включающая изотоп  $^{13}\text{C}$ , кривая 2 — исходная структура.

сложную форму, состоящую из двух дополнительных максимумов (рис. 5).

Максимумы сигнала КРС, расположенные на  $1220$  и  $1111\text{ cm}^{-1}$  (рис. 6), также смещаются в сторону больших рамановских сдвигов при внедрении атомов  $^{13}\text{C}$  в структуру молекул.

Моды колебаний, расположенные на  $684$  и  $755\text{ cm}^{-1}$ , отвечающие колебаниям фталоцианинового кольца и крутильным колебаниям  $\text{—C—N—}$  групп, также претерпевают спектральный сдвиг в сторону больших рамановских сдвигов на  $1\text{ cm}^{-1}$  (рис. 6).

## Заключение

В работе проведено исследование вибронных переходов в органическом полупроводнике, состоящем из молекул трет-бутилзамещенного дифталоцианина лютеция. Показана динамика изменения основных линий поглощения в спектрах пропускания с средней ИК-области при замещении в молекулярной структуре фталоцианинового комплекса нескольких атомов углерода на изотоп  $^{13}\text{C}$ . Анализ спектральных зависимостей сигнала комбинационного рассеяния света в исследуемых органических полупроводниках позволил установить, что при внедрении в молекулярную структуру дифталоцианина изотопа  $^{13}\text{C}$  наблюдается смещение спектральных координат основных максимумов в сторону больших рамановских сдвигов.

## Список литературы

- [1] Ч. Пул-Мл., Ф. Оуэнс. *Мир материалов и технологий. Нанотехнологии* (М., Техносфера, 2009).
- [2] D.D. Dıraz, H.J. Bolink, L. Cappelli, C.G. Claessens, E. Coronado, T. Torres. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 4657 (2007).
- [3] S.M. Contakes, S.T. Beatty, K.K. Dailey, T.B. Rauchfuss, D. Fenske. *Organometallics*, **19**, 4767 (2000).
- [4] D. Dündar, H. Can, D. Atilla, A. Gül Gürek, Z. Ziya Öztürk, V. Ahsen. *Polyhedron*, **27**, 3383 (2008).
- [5] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3650 (2005).
- [6] L.G. Tomilova, K.M. Dyumaev, O.P. Tkachenko. *Russ. Chem. Bull.*, **44**, 410 (1995).
- [7] G.L. Pakhomov, E.E. Kuzin, A.V. Murel. *Central Europ. J. Phys.*, **4**, 494 (2006).
- [8] L. Cao, H.-Z. Chen, H.-Y. Li, H.-B. Zhou, J.-Z. Sun, X.-B. Zhang, W. Wang. *Chem. Mater.*, **15**, 3247 (2003).
- [9] B. Ballesteros, G. de la Torre, C.M.A. Rahman, F. Agull-Rueda, D.M. Guldi, T. Torres. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 5061 (2007).
- [10] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato. *Chem. Rev.*, **106**, 1105 (2006).
- [11] Z. Yang, H. Pu, J. Yuan, D. Wan, Y. Liu. *Chem. Phys. Lett.*, **465**, 73 (2008).
- [12] V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov, L.G. Tomilova. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 5269 (2007).
- [13] F. Lu, Q. Yang, J. Cui, X. Yan. *Spectrochimica Acta, Pt. A*, **65**, 221 (2006).
- [14] M. Bao, Y. Bian, L. Rintoul, R. Wang, D.P. Arnold, C. Ma, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **34**, 283 (2004).
- [15] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, D.P. Arnold, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **40**, 47 (2006).
- [16] Y. Bian, L. Rintoul, D.P. Arnold, R. Wang, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **31**, 173 (2003).
- [17] J. Jiang, L. Rintoul, D.P. Arnold. *Polyhedron*, **19**, 1381 (2000).
- [18] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *Письма ЖЭТФ*, **85** (12), 791 (2007).
- [19] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Д.А. Мамичев, Д.А. Дронов, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **44**, 795 (2010).

Редактор Л.В. Беляков

## Peculiarities of transmittance spectral dependencies in organic semiconductors based on tern-butyl substituted phthalocyanine molecules impregnated with lutetium

*I.A. Belogorokhov<sup>1</sup>, E.V. Tikhonov<sup>2</sup>, M.A. Dronov<sup>3</sup>,  
L.I. Belogorokhova<sup>2</sup>, Yu.V. Ryabchikov<sup>4</sup>,  
L.G. Tomilova<sup>2</sup>, D.R. Khokhlov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Rare Metals,  
119017 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University,  
119991 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Prokhorov General Physics Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

<sup>4</sup> Lebedev Physical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** Vibronic properties of organic semiconductor based on tern-butyl substituted lutetium bisphthalocyanine molecules have been investigated by FTIR and Raman spectroscopy. It was found out that spectral displacement of the absorption lines which correspond to benzene, izoindoline and C–H groups can be revealed after several carbon atoms of Pc ligand were changed with <sup>13</sup>C isotope atoms. The average amplitude of spectral displacement may vary from 3 to 1 cm<sup>-1</sup>.