

Оптические свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов эрбия в ближней и средней инфракрасной области спектра

© И.А. Белогорохов[¶], Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова,
В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899 Москва, Россия

(Получена 16 января 2007 г. Принята к печати 13 марта 2007 г.)

Исследованы спектры пропускания фталоцианиновых комплексов эрбия в ближней и средней инфракрасных областях длин волн. Проведена подробная расшифровка линий пропускания для трех типов фталоцианиновых комплексов и получена информация о поглощении электромагнитного излучения в области длин волн ~ 1.5 мкм, обусловленном внутрицентровыми переходами между уровнями $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ионов эрбия, входящих в состав исследуемых образцов. Обнаружено, что при увеличении количества органических лигандов в 2 и 3 раза происходит смещение некоторых линий поглощения в средней инфракрасной области. Показано, что в области длин волн ~ 1.5 мкм коэффициент поглощения составляет 27.5, 32.5 и 74 см^{-1} для монофталоцианина эрбия, бисфталоцианина эрбия и трифталоцианина эрбия соответственно.

PACS: 78.30.Jw

1. Введение

Органические полициклические соединения являются перспективными материалами для создания полупроводниковых структур. Одними из таких структур являются металлофталоцианиновые комплексы (МРС) — гетероциклические соединения, образующиеся из производных фталодинитрила.

Фталоцианины интересны в первую очередь тем, что изготовлением подобных структур, в отличие от полимеров, можно получать материалы с высокой степенью очистки [1]. Во фталоцианиновых структурах может достигаться чистота, при которой концентрация атомов примеси составляет $10^{14} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Полупроводниковые структуры на основе комплексов МРС легко кристаллизуются и сублимируются, обладают высокой термической и химической устойчивостью — на воздухе практически не разрушаются вплоть до температур $400 - 500^\circ\text{C}$, а в вакууме большинство фталоцианинов не разлагается до 900°C ; они не взаимодействуют с сильными кислотами (концентрированная серная кислота) и сильными основаниями. Только очень сильные окислители (бихроматы или соли церия) могут разрушить эти молекулы [2,3]. Фталоцианиновые комплексы обладают собственной фотолюминесценцией в области 1000 нм, что происходит за счет эмиссии из низшего синглетного экситонного состояния [4].

Также следует отметить, что фталоцианины обладают сильным оптическим поглощением в видимой области спектра. Способность фталоцианиновых колец образовывать соединения со всеми элементами, начиная с подгруппы IA и заканчивая подгруппой VB Периодической системы, предоставляет возможность для

управления оптическими и электрическими свойствами молекул [1,2].

Именно последнее свойство фталоцианиновых структур позволило получить широкий класс синтезированных органических полупроводниковых соединений, содержащих атомы редкоземельных металлов [5]. Наиболее интересными объектами для исследования являются комплексы МРС, содержащие атом эрбия в качестве комплексообразователя [6]. Интерес к указанным объектам возник вследствие того, что атомы эрбия поглощают электромагнитное излучение на длине волны 1480 нм и излучают на длине волны ~ 1500 нм. Этот диапазон длин волн совпадает с максимумом пропускания оптоволоконных систем на основе двуоксида кремния [7]. Фталоцианиновые структуры, содержащие лантаниды, способны образовывать комплексы планарного и сэндвичеобразного типа [8].

Цель данной работы — исследовать оптические свойства полупроводниковых комплексов на основе фталоцианинов с атомами эрбия в ближней и средней инфракрасной (ИК) области спектра.

2. Эксперимент

Исследованные образцы монофталоцианина эрбия с алкильными заместителями были получены в ходе химических реакций согласно методу, описанному в работе [9]. Для получения ди- и трифталоцианинов применялся подход, основанный на использовании свободных лигандов фталоцианина [9]. Синтезированные образцы фталоцианиновых комплексов наносились на кремниевые и кварцевые подложки методом жидко-капельной адсорбции (spin-coating). Толщина приготовленных образцов определялась с помощью оптического микроскопа и составляла от 1 до 30 мкм.

[¶] E-mail: jugqwerty@mail.ru
Fax: (495)9328876

Для регистрации спектров пропускания использовались фурье-спектрометр IFS 113v фирмы „Bruker“ и спектрофотометр „Hitachi-330“. Разрешение по волновым числам составляло 2 см^{-1} .

3. Обсуждение результатов

На рис. 1 и 2 приведены спектры пропускания в средней ИК области моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия с алкиловыми периферийными заместителями.

В области больших волновых чисел присутствует интерференция с небольшой шумовой модуляцией. В ин-

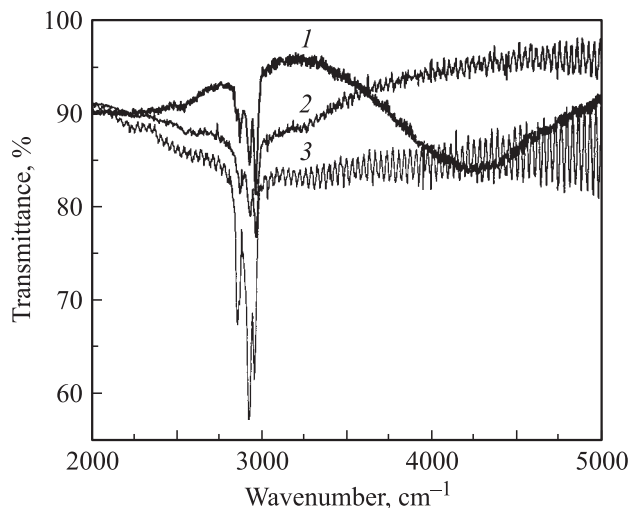


Рис. 1. Спектры пропускания фталоцианиновых комплексов в среднем ИК диапазоне от 2000 до 5000 см^{-1} : 1 — трифталоцианин эрбия; 2 — монофталоцианин эрбия; 3 — бисфталоцианин эрбия.

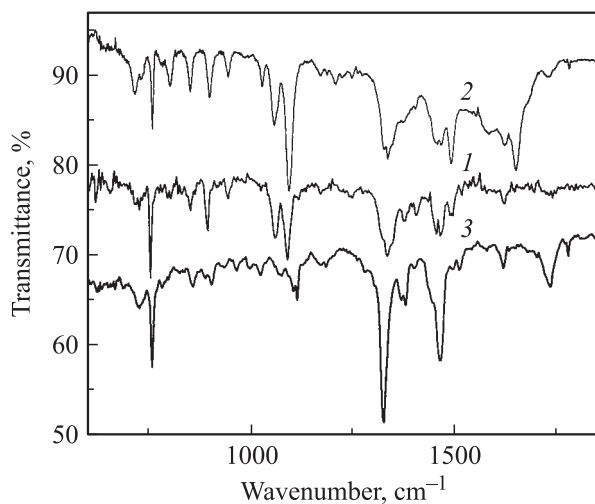


Рис. 2. Спектры пропускания фталоцианиновых комплексов в среднем ИК диапазоне от 600 до 2000 см^{-1} : 1 — трифталоцианин эрбия; 2 — монофталоцианин эрбия; 3 — бисфталоцианин эрбия. Спектр 1 смещен по оси ординат на -10% , спектр 3 на -20% .

тервале от 3000 до 2800 см^{-1} (рис. 1) наблюдаются четыре полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям углерод-водородных связей $-\text{C}-\text{H}_n$ (где $n = 2, 3$), среди которых можно выделить две симметричные моды при 2854 и 2923 см^{-1} и две асимметричные при 2869 и 2951 см^{-1} [10]. При переходе от монофталоцианина к бисфталоцианину эрбия положение полос смещается в сторону меньших волновых чисел. Следует отметить, что смещение линий поглощения, отвечающих колебаниям молекулы $-\text{C}-\text{H}_3$, в 2 раза больше, чем в случае колебаний молекул $-\text{C}-\text{H}_2$. Этот эффект может являться следствием того, что при добавлении атома водорода молекулярная группа приобретает дополнительную степень свободы. Характерной особенностью многомoleкулярных конгломератов (бис- и трифталоцианина) является то, что при переходе от бисфталоцианина к трифталоцианину положение линий остается неизменным. Структурным углерод-водородным группам отвечают также линии поглощения при 1463 см^{-1} (асимметричная мода колебаний $-\text{C}-\text{H}_3$) и 1383 см^{-1} (симметричная мода колебаний $-\text{C}-\text{H}_3$) [11].

В соединениях монофталоцианина и трифталоцианина эрбия наблюдаются линии поглощения на 1774 и 1729 см^{-1} (рис. 2), которые соответствуют колебаниям карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ фталимидных фрагментов [12]. В данном спектральном интервале в спектрах трех полупроводниковых комплексов присутствуют линии поглощения при 1731 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям бензольного кольца [10]. Также валентные колебания бензольных колец проявляют себя при 1644 , 1540 , 1568 и 1596 см^{-1} [13]. Все частоты деформационных колебаний бензольных колец присутствуют во всех трех структурах фталоцианиновых комплексов.

В области 1505 см^{-1} наблюдается линия поглощения, соответствующая колебаниям пиррольного кольца и sp^2 -гибридизованным атомам азота ($-\text{N}=\text{}$). В двух- и трехлигандовых комплексах положение указанной спектральной линии смещается в сторону больших волновых чисел и проявляется на 1508 см^{-1} . Пиррольное кольцо имеет еще несколько полос поглощения: слабую и сильную моды, характеризующие валентные колебания, при 1321 и 1342 см^{-1} соответственно; еще одна деформационная мода проявляется в структурах типа бисфталоцианина эрбия в области 1312 см^{-1} [11]. В области $1009-997\text{ см}^{-1}$ наблюдаются плоскостные колебания молекул азота, входящих в состав пиррольного кольца. В работе [14] показано, что на положение данной спектральной линии могут оказывать влияние как структурные особенности молекулярного комплекса в целом, так и строение периферийных заместителей. При замене водорода на метоксифенол (MeOPhO) положение линии смещается на 74 см^{-1} [14]. В исследуемых образцах бисфталоцианина эрбия с алкильными периферийными заместителями наблюдаются две линии — при 964 и 997 см^{-1} . В структурах трифталоцианина эрбия наблюдается всего одна линия поглощения на 984 см^{-1} .

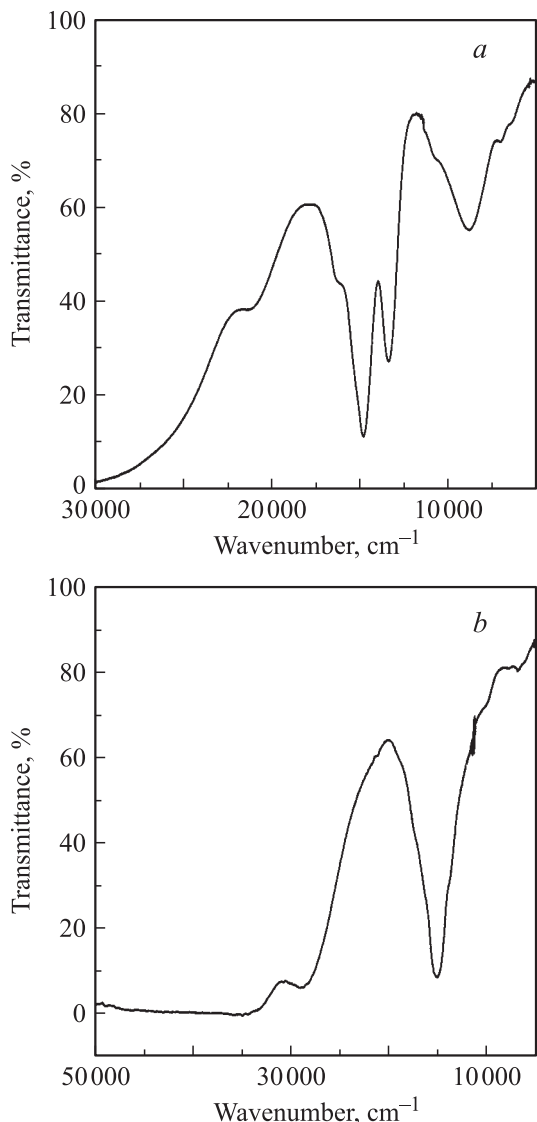


Рис. 3. Спектры пропускания фталоцианиновых комплексов эрбия с алкильными периферийными заместителями в ближней ИК области спектра: *a* — бисфталоцианин эрбия, *b* — трифталоцианин эрбия.

Внеплоскостные колебания самого пиррольного кольца можно наблюдать на 1126 см^{-1} [14]. В спектральном интервале от 1023 до 1200 см^{-1} может наблюдаться восемь линий поглощения, отвечающих валентным колебаниям —C—N [10]. В спектральных зависимостях линии поглощения, характерные для деформационных колебаний —C—N , следуют эквидистантно друг за другом с интервалом в $25\text{--}30\text{ см}^{-1}$.

Линии поглощения, характеризующие валентные колебания молекулы изоиндола, можно наблюдать в областях 1455 и $1399\text{--}1402\text{ см}^{-1}$. При 1114 см^{-1} в спектральных зависимостях присутствует линия объединенных колебаний молекул изоиндола и связей —C—N [15]. Присутствие такой линии в спектре характерно для бис- и трифталоцианинов. В структурах типа моно-

фталоцианина эрбия линия поглощения на 1114 см^{-1} не наблюдается. Еще одна линия поглощения, характерная для молекулы изоиндола, появляется в районе 896 см^{-1} .

При переходе в область малых волновых чисел можно увидеть ряд линий, свойственных внеплоскостным колебаниям самой макромолекулы фталоцианина: 624 и 689 см^{-1} .

В районе 611 , 642 и 744 см^{-1} просматриваются линии поглощения, отвечающие мостиковым „болтающимся“ C—H -связям [11].

В ближней ИК области спектры пропускания исследуемых образцов имеют не так много полос поглощения. Для примера на рис. 3 представлены спектры пропускания полупроводниковых комплексов на основе бис- и трифталоцианинов эрбия в области волновых чисел $40\,000\text{--}5000\text{ см}^{-1}$.

В представленных спектрах можно видеть пик поглощения на $14\,705\text{ см}^{-1}$, что для молекулы фталоцианина соответствует Q -полосе ($15\,384\text{--}13\,333\text{ см}^{-1}$) [3,16]. Поглощение в данной области спектра связано с электронными переходами между высшей занятой молекулярной орбиталью (b_1) и низшей свободной молекулярной орбиталью (e_3) фталоцианинового лиганда, которые преимущественно локализованы на α -изоиндольных атомах углерода [16]. Присутствие линии поглощения с максимумом при $22\,222\text{ см}^{-1}$ для радикальных и катионных соединений соответствует возбуждению электронов с верхней занятой орбитали e_1 на вакантное место на орбитали a_2 . Эта линия поглощения получила название линии Core.

В области 6667 см^{-1} (1.5 мкм) можно увидеть линию поглощения, соответствующую внутрицентровым переходам ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ между уровнями в ионах эрбия. Согласно литературным данным [17], для бисфталоцианинов редких земель в исследуемой области также может наблюдаться линия поглощения в диапазоне $7692\text{--}11\,111\text{ см}^{-1}$, обусловленная переходами с верхней занятой орбитали b_1 на орбиталь a_2 , зарядовая плотность которых также локализована на α -изоиндольных атомах углерода [16].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что поглощение ИК излучения в области длин волн $\sim 1.5\text{ мкм}$ может иметь место вследствие суперпозиции двух процессов: поглощения за счет внутрицентровых переходов в атоме эрбия и поглощения за счет переноса заряда в ближайших к центру молекулы атомах углерода. В полупроводниковых структурах типа трифталоцианина эрбия подобного эффекта не наблюдается.

Для подробного изучения изменения интенсивности электромагнитного излучения в области длин волн $\sim 1.5\text{ мкм}$ были измерены зависимости поглощения энергии от толщины исследуемых образцов. Результаты представлены на рис. 4.

Оптическая плотность в области длин волн $\sim 1.5\text{ мкм}$ при увеличении толщины исследуемых образцов имеет монотонно возрастающий характер (рис. 4). Зависимости оптической плотности от толщины образ-

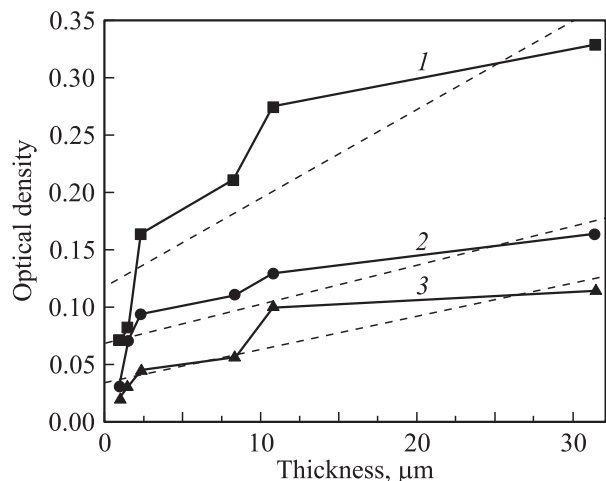


Рис. 4. Зависимости поглощения на длине волны $\lambda = 1500$ нм (6667 см^{-1}) от толщины образца во фталоцианиновых комплексах: 1 — трифталоцианин эрбия; 2 — бисфталоцианин эрбия; 3 — монофталоцианин эрбия. Штриховые линии — теоретические кривые, построенные в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера.

цов имеют одинаковый характер для трех типов фталоцианиновых структур. Экспериментальные кривые были аппроксимированы в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера [18]:

$$J_e = J_0 \exp(-\alpha l), \quad (1)$$

где J_e — интенсивность излучения, прошедшего через образец, J_0 — интенсивность излучения, исходящего от источника, l — толщина образца, α — значение коэффициента поглощения.

Оценка коэффициента поглощения на длине волны 1.5 мкм дает значения $\alpha = 7.4 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ для комплексов трифталоцианина эрбия, $\alpha = 3.25 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ для комплексов бисфталоцианина эрбия и $\alpha = 2.75 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ для монофталоцианина эрбия. Таким образом, значение коэффициента поглощения для полупроводниковых структур на основе трифталоцианина эрбия превышает значение для монофталоцианина эрбия более чем в 2 раза. Последнее обстоятельство связано с тем, что в структурах типа трифталоцианина эрбия на одну молекулу фталоцианина приходится в среднем 1.5 атома эрбия. Различие в значениях коэффициентов поглощения моно- и бисфталоцианинов эрбия, по всей вероятности, объясняется собственным поглощением лиганда в исследуемой области спектра.

4. Заключение

В работе получены спектры пропускания фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне волновых чисел от 500 до 40 000 см^{-1} . В ходе проведенного анализа спектров поглощения выявлено, что при изменении структуры исследуемых комплексов происходит

сдвиг спектральных линий. Обнаружено, что в области 950–100 см^{-1} молекула изоиндола может иметь две линии поглощения в комплексах типа бисфталоцианина эрбия.

Анализ спектральных зависимостей показал, что в данном диапазоне в исследуемых образцах диссипация энергии электромагнитного излучения ИК диапазона может происходить вследствие двух процессов: за счет внутрицентровых переходов в атоме эрбия и поглощения за счет переноса заряда в ближайших к центру молекулы фталоцианина атомах углерода.

Получены зависимости оптической плотности на длине волны 1.5 мкм от толщины исследуемых образцов. Из полученных данных рассчитаны величины коэффициента поглощения для моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия. Показано, что коэффициент поглощения для трифталоцианина эрбия на длине волны 1.5 мкм более чем в 2 раза превышает коэффициент поглощения моно- и бисфталоцианина эрбия в указанном спектральном диапазоне.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 06-02-16555 и № 05-03-33202.

Список литературы

- [1] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. *Молекулярные полупроводники* (М., Мир, 1988).
- [2] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [3] L. Cao, H.-Z. Chen, L. Zhu, X.-B. Zhang, M. Wang. *Mater. Lett.*, **57**, 4309 (2003).
- [4] Г.Л. Пахомов, Д.М. Гапонова, А.Ю. Лукьянов, Е.С. Леонов. *ФТП*, **47** (1), 164 (2005).
- [5] X. Grahlert, O. Stenzel, R. Petrich. *J. Mol. Struct.*, **349**, 195 (1995).
- [6] T.V. Magdesieva, I.V. Zhukov, L.G. Tomilova, O.V. Korchenko, I.P. Kalashnikova, K.P. Butin. *Russian Chem. Bull. Int. Ed.*, **50** (3), 396 (2001).
- [7] R.J. Mears, L. Reekie, I.M. Jancie, D.N. Payne. *Optical Fiber Communication Conference* [OSA Technical Digest Series (1987) p. 167].
- [8] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer. *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, 3650 (2005).
- [9] V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov. *Russian Chem. Bull. Int. Ed.*, **54** (9), 2087 (2005).
- [10] F. Lu, Q. Yang, J. Cui, X. Yan. *Spectrochim. Acta, pt A*, **65**, 221 (2006).
- [11] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, D.P. Arnold, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **40**, 47 (2006).
- [12] А.В. Зимин, С.М. Рамш, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.В. Шаманин, Т.А. Юппе. *ФТП*, **40** (10), 1161 (2006).
- [13] W. Su, M. Bao, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **39**, 186 (2005).
- [14] F. Lu, J. Cui, X. Yan. *Spectrochim. Acta, pt A*, **63**, 550 (2006).
- [15] M. Bao, Y. Bian, L. Rintoul, R. Wang, D.P. Arnold, C. Ma, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **34**, 283 (2004).
- [16] R. Rousseau, R. Aroca, M.L. Rodriguez-Mondez. *J. Mol. Struct.*, **356**, 49 (1995).

- [17] E. Orti, J.L. Bredas, C. Clarisse. *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228 (1990).
- [18] М.В. Волькенштейн. *Строение и физические свойства молекул* (М.–Л., Изд-во АН СССР, 1955) гл. 13, с. 521.

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of organic semiconductors based on phtalocyanine complexes of erbium in the near and middle infrared spectral region

I.A. Belogorokhov, E.V. Tikhonov, M.O. Breusova, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, D.R. Khokhlov

Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract Transmittance spectra of phtalocyanine complexes doped with erbium in the middle and near infrared spectral region have been investigated. Transmittance spectra of three types of phtalocyanine complexes have been decoded in detail. Information about absorbance of electromagnetic radiation at the wavelength $\sim 1.5\mu\text{m}$ caused by intercenter transitions between $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ electron levels of erbium included in samples has been obtained. It has been found out that increasing of phtalocyanine organic ligands by a factor of 2 and 3 leads to displacement of absorption bands in the middle infrared region. It has been shown that the average values of absorption coefficient at the wavelength $1.5\mu\text{m}$ equal to 27.5, 32.5 and 74 cm^{-1} for erbium monophtalocyanine, bisphtalocyanine and triphtalocyanine, respectively.