

Вибронные свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением электронной плотности

© 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*

Государственный институт редких металлов,
119017 Москва, Россия

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

(Получена 29 октября 2009 г. Принята к печати 12 ноября 2009 г.)

Посвящена исследованию оптических свойств органических полупроводников на основе ди- и трифталоцианиновых комплексов лантанидов (III) с несимметричным распределением электронной плотности. Получены твердые пленки дифталоцианина ${}^{\text{Cl}}\text{PcLu}^{\text{tBu}}\text{Pc}$ и трифталоцианина ${}^{\text{Cl}}\text{PcEu}^{\text{Bu}}\text{PcLu}^{\text{Bu}}\text{Pc}$ (${}^{\text{Cl}}\text{Pc} = 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24$ -октахлорфталоцианинат, ${}^{\text{tBu}}\text{Pc} = 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)$ -тетра-*трет*бутилфталоцианинат, ${}^{\text{Bu}}\text{Pc} = 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24$ -октабутилфталоцианинат) и исследованы их спектры пропускания в средней ИК-области. Расшифровка спектров пропускания показала, что усложнение структуры молекул фталоцианина приводит к тому, что в области $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ изоиндольная группа может проявлять вибронные свойства в виде четырех линий поглощения. В дальней ИК-области обнаружены новые линии поглощения, наличие которых может быть связано с присутствием хлор-углеродных связей.

1. Введение

Исследование свойств органических материалов занимает заметное место в современной физике полупроводников. Пристальное внимание к органическим материалам обусловлено многообразием возможностей для их использования в различных областях. Так, на основе органических материалов можно создавать самовосстанавливающиеся сложные системы для биоинженерии [1]. Наряду с низкоразмерными структурами на основе неорганических полупроводниковых сверхрешеток [2] и нанотрубок из TiO_2 [3] органические полупроводники также представляют интерес в качестве материалов солнечной энергетики [3]. В работах [5,6] показано, что возможно получать полупроводниковые композитные системы из углеродных нанотрубок и нейлона, которые обладают не только высокой электропроводностью, но и имеют повышенный уровень прочности. Кроме того, из органических полупроводников можно создавать сложные элементы оптоэлектроники [7] и микроэлектроники [8]. В этом плане хорошо себя проявили молекулярные комплексы фталоцианина, которые могут проявлять как дырочную, так и электронную проводимость, а также могут обладать высокой подвижностью носителей заряда [8]. В работе [9] показано, что фталоцианиновые комплексы могут использоваться для получения приборов нового поколения — транзисторов, сделанных на основе нанонитей.

К настоящему моменту известно множество классов фталоцианиновых комплексов, различающихся по методам синтеза и особенностям молекулярной структуры. Полупроводниковые системы на основе сложных многопалубных молекул фталоцианина, одновременно содер-

жащих лиганды с донорными и акцепторными заместителями, являются представителями фталоцианиновых комплексов нового типа. Подобное строение молекул ди- и трифталоцианинов приводит к неравномерному распределению электронной плотности по объему молекулы, превращая сложную органическую структуру в большой диполь.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических свойств органических полупроводников на основе двух- и трехпалубных фталоцианиновых комплексов лантанидов с несимметричным распределением электронной плотности.

2. Исследованные образцы и методика эксперимента

Исследованные образцы фталоцианиновых комплексов были получены по методикам, описанным в работе [10]. Синтезированные образцы фталоцианиновых комплексов наносились на кремниевые и кварцевые подложки методом жидко-капельной адсорбции.

Для регистрации спектров пропускания использовались фурье-спектрометр IFS 113v и спектрометр Tensor-27 фирмы Bruker. Разрешение по волновым числам составляло 2 см^{-1} . Регистрация спектров комбинационного рассеяния света осуществлялась с помощью рамановского спектрометра HR800 фирмы Jobin-Yvon. В качестве источника возбуждения использовали Ar^+ -лазер с длиной волны возбуждения 488 нм.

3. Обсуждение результатов

В настоящей работе изучались органические полупроводники на основе дифталоцианина **1** и трифталоциа-

[†] E-mail: jugqwerty@mail.ru

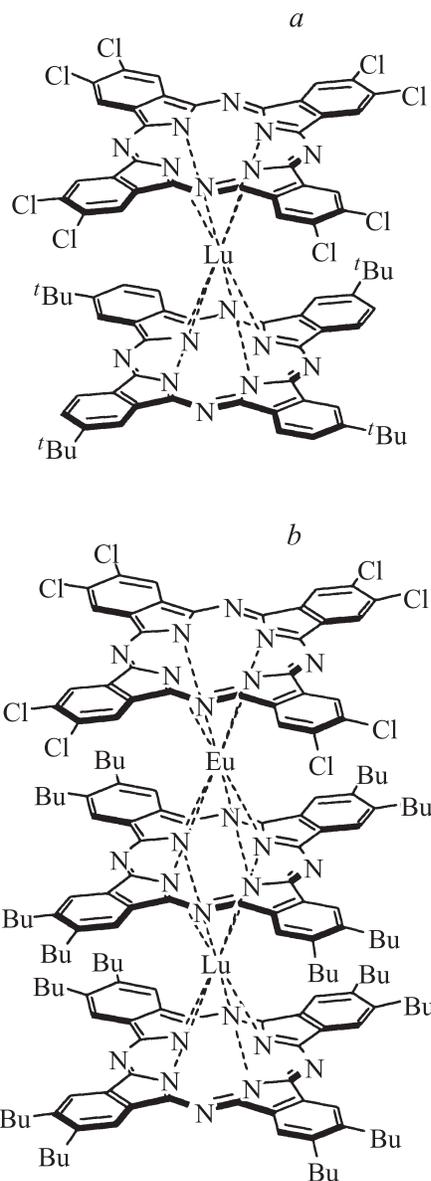


Рис. 1. Структурные формулы исследованных в работе органических полупроводников: *a* — дифталлоцианин лутеция (дифталлоцианин **1**); *b* — трифталлоцианин лутеция и европия (трифталлоцианин **2**).

нина **2**, структурные формулы которых приведены на рис. 1.

На рис. 2–6 представлены спектры пропускания пленок на основе фталлоцианиновых комплексов **1** и **2** в диапазоне волновых чисел от 700 до 7000 cm^{-1} . Как уже отмечалось в работах [11,12], в диапазоне, близком к ближней ИК-области (4000–5000 cm^{-1}), могут возникать минимумы пропускания, причина появления которых связана с адсорбированными из атмосферы парами воды, углекислого газа или кислорода. В случае трехпалубного комплекса **2** указанная особенность проявляется в виде двух линий поглощения на 4670 и 4733 cm^{-1} (рис. 2). В работе [13] сообщается, что в об-

ласти 4500 cm^{-1} могут иметь место линии поглощения пары воды.

В спектре соединения **2** в диапазоне 2800–3000 cm^{-1} (рис. 3, кривая 2) можно наблюдать четыре линии поглощения, располагающиеся на 2957, 2875, 2852 и 2835 cm^{-1} , отвечающие симметричным и антисимметричным модам колебаний углерод-водородных связей ($-\text{C}-\text{H}_x$, где $x = 2$ и 3) бутильных групп. Положение указанных линий подтверждено данными работы [14]. В работах [11,12,15] было показано, что полупроводниковые структуры на основе бутилзамещенного дифталлоцианина эрбия ($^{\text{Bu}}\text{Pc}_2\text{Er}$) могут иметь четыре линии поглощения в области от 2800 до 3000 cm^{-1} . Эти

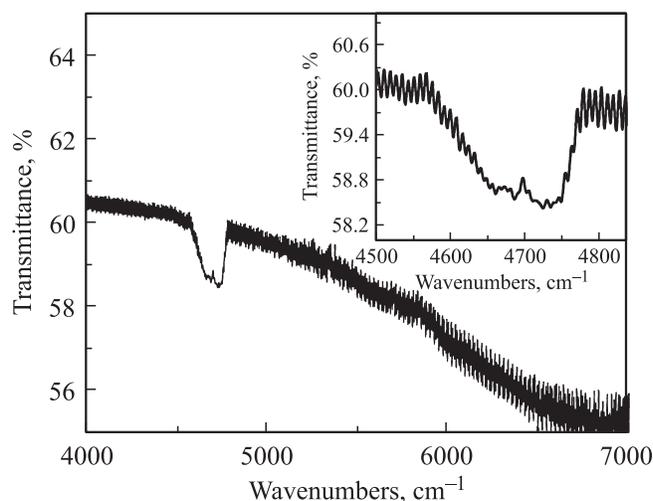


Рис. 2. Спектр пропускания органического полупроводника на основе хлорсодержащего трифталлоцианина европия и лутеция в области 4000–7000 cm^{-1} .

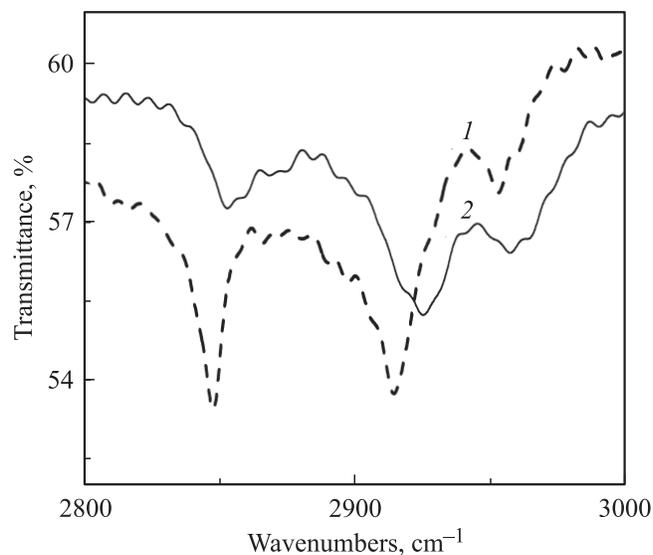


Рис. 3. Спектры пропускания органических полупроводников на основе хлорсодержащих фталлоцианиновых комплексов в области 2800–3000 cm^{-1} : 1 — дифталлоцианин лутеция; 2 — трифталлоцианин лутеция и европия.

линии располагаются при 2854, 2923, 2869, 2951 см^{-1} и характеризуют колебания углерод-водородных связей ($-\text{C}-\text{H}_x$, где $x = 2$ и 3) периферийных заместителей. В случае дифталоцианина **1** (рис. 3, кривая 1) в спектре можно наблюдать только три минимума при 2953, 2914, 2846 см^{-1} . Указанные линии отвечают одной антисимметричной моде (2953 см^{-1}) и двум симметричным модам (2914 и 2846 см^{-1}) колебаний углерод-водородных связей (рис. 3, кривая 1). Наблюдаемое различие можно объяснить тем фактом, что природа атома комплексообразователя периферийных заместителей может послужить причиной сдвига спектрального положения пиков поглощения.

Бензольная группа дает вклад в спектр пропускания трифталоцианина **2** в виде нескольких линий валентных колебаний ($-\text{C}=\text{C}-$) на 1507, 1556, 1615, 1632, 1638, 1644 и 1648 см^{-1} (рис. 4). Также валентные колебания бензольных колец отвечают линиям на 1698 и 1714 см^{-1} . Положение всех перечисленных спектральных линий хорошо согласуется с данными работы [16]. Здесь следует отметить, что в спектре дифталоцианинов лютеция в области 1507 см^{-1} [17] может также наблюдаться линия поглощения, отвечающая смешанной моде колебаний пиррольного кольца и мезоатомов азота.

Согласно данным работы [16], валентные колебания мезоатомов азота наблюдаются в спектре пропускания трифталоцианина **2** при 1537 см^{-1} (рис. 3).

В диапазоне от 1400 до 2000 см^{-1} в спектре пропускания дифталоцианина **1** углерод-водородные группы также отвечают за присутствие в спектрах поглощения линии на 1463 см^{-1} (рис. 5), соответствующей симметричной $-\text{C}-\text{H}$ -моде метильной группы. В области 1695–1730 см^{-1} наблюдается линия, отвечающая валентным колебаниям бензольного кольца. Валентные колебания $-\text{C}=\text{C}$ -связей бензольных колец проявляются в диапазоне от 1553 до 1649 см^{-1} (рис. 5) в виде минимумов поглощения на 1540, 1559, 1613, 1627, 1635

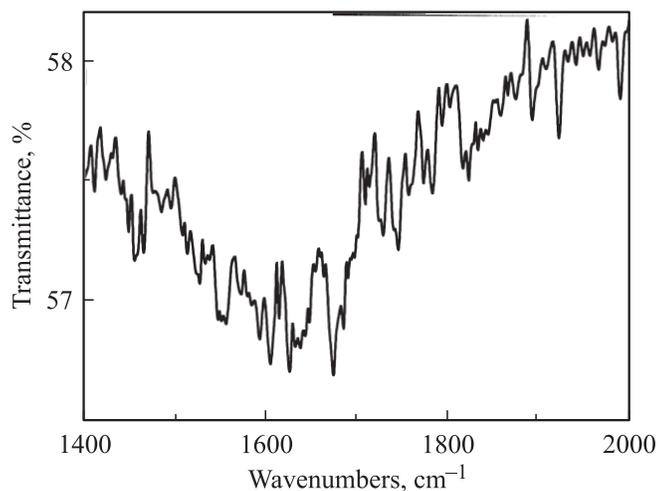


Рис. 4. Спектр пропускания органического полупроводника на основе хлорсодержащего трифталоцианина лютеция и европия в области 1400–2000 см^{-1} .

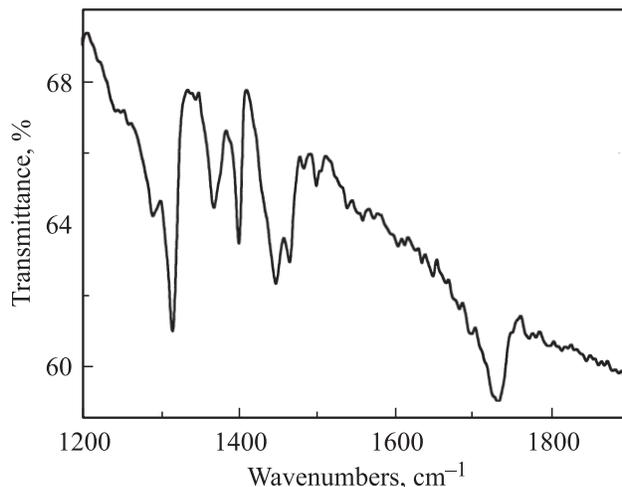


Рис. 5. Спектр пропускания органического полупроводника на основе хлорсодержащего дифталоцианина лютеция в области 1200–1900 см^{-1} .

и 1649 см^{-1} . Также в исследуемом диапазоне наблюдаются линии поглощения низкой интенсивности на 1673 и 1683 см^{-1} . Кроме того, в спектрах пропускания исследуемых органических полупроводников присутствуют сложно интерпретируемые линии поглощения, располагающиеся на 1573 и 1751 см^{-1} (рис. 4).

В области 1500 см^{-1} в спектре пропускания дифталоцианина **1** (рис. 5) наблюдаются две линии поглощения на 1499 и 1506 см^{-1} . Бензольное кольцо может отвечать за присутствие пика поглощения на 1499 см^{-1} , а на 1506 см^{-1} наблюдается линия поглощения, обусловленная смешанной модой колебаний пиррольного кольца и мезоатомов азота ($-\text{N}=\text{C}$).

Изоиндольная группа проявляет свои вибронные свойства на 1447, 1465 и 1483 см^{-1} . Есть также линия поглощения на группах изоиндола в диапазоне 1390–1400 см^{-1} (рис. 5).

Введение в структуру молекулы трифталоцианина **2** двух комплексообразователей разной природы приводит к тому, что в области 1400–1450 см^{-1} изоиндольная группа проявляет вибронные свойства в виде серии линий поглощения на 1410, 1423, 1440 и 1444 см^{-1} (рис. 4).

В области от 500 до 1300 см^{-1} хорошо заметны линии поглощения $-\text{C}-\text{H}$ -групп, отвечающих валентным колебаниям углерод-водородных групп. Эти линии наблюдаются в спектре пропускания трифталоцианина **2** при 1077, 1158, 1184, 1199, 1233 и 1281 см^{-1} (рис. 6). Изоиндольная группа дает также вклад в смешанную моду колебаний на 886 см^{-1} (рис. 6). След от моды колебаний, в которую входят колебания изоиндольной группы и мезоатомов азота, проявляется также на 1062 см^{-1} .

Смешанная мода колебаний изоиндольной группы совместно с деформационными колебаниями $-\text{C}-\text{H}$ -связей наблюдается в районе 1120 см^{-1} .

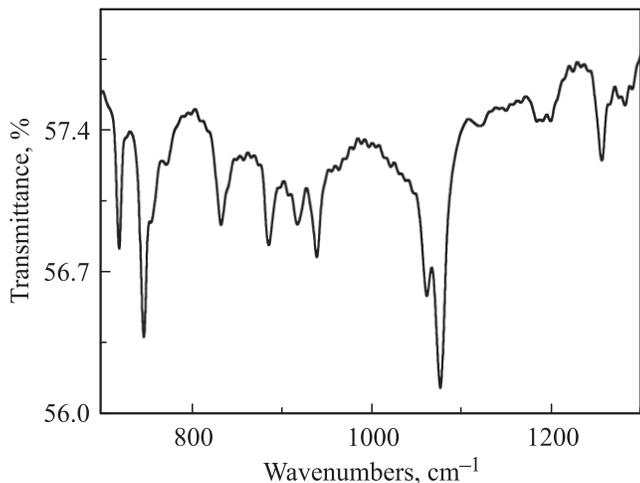


Рис. 6. Спектр пропускания органического полупроводника на основе хлорсодержащего трифталоцианина лютеция и европия в области $790\text{--}1300\text{ см}^{-1}$.

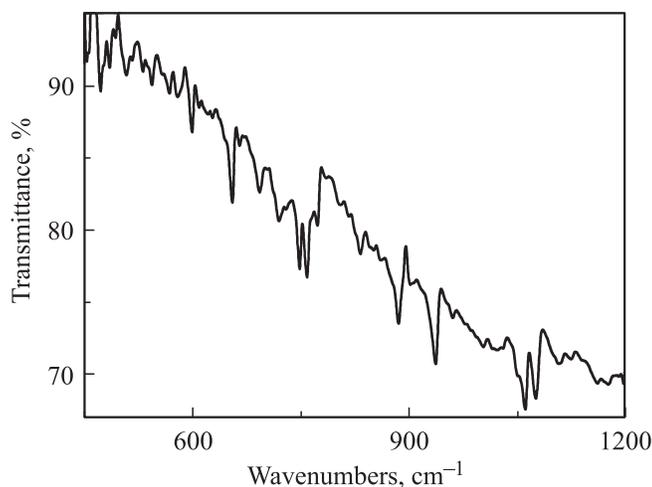


Рис. 7. Спектр пропускания органического полупроводника на основе хлорсодержащего дифталоцианина лютеция в области $450\text{--}1100\text{ см}^{-1}$.

Вибронные свойства фталоцианиновых колец в соединении **2** проявляются в виде серии пиков, располагающихся на частотах 756 и 918 см^{-1} (рис. 6).

В области дальнего ИК-диапазона (рис. 6) можно также увидеть линии поглощения, отвечающие вибронным свойствам углерод-водородных групп. Указанные спектральные особенности, отвечающие крутильным колебаниям, располагаются на 720 и 747 см^{-1} .

В диапазоне $500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ (рис. 5 и 7) в спектре пропускания дифталоцианина **2** линия поглощения на 1367 см^{-1} отвечает смешанным колебаниям пиррольного кольца и мезоатомов азота (--N=). Аналогичные моды можно наблюдать и в интервале от 1050 до 1080 см^{-1} (рис. 7). Моды смешанных колебаний изоиндола и мезоатомов азота проявляются в оптических спектрах в виде трех пиков на 1055 , 1062 и 1076 см^{-1} . Еще одна мода приходится на 886 см^{-1} (рис. 6).

Смешанная мода наблюдается и на 1344 см^{-1} , что соответствует колебаниям пиррольного кольца и деформационным колебаниям углерод-водородных групп. В области 1315 см^{-1} можно видеть минимум пропускания, характеризующий валентные колебания пиррольного кольца (рис. 5).

Периферийные *трет*-бутильные группы проявляют свои вибронные свойства в виде двух линий поглощения на 1259 (рис. 5) и на 833 см^{-1} (рис. 7) (--C--C- деформационные колебания). Также колебаниям *трет*-бутильных заместителей отвечают линии при 1368 и 1400 см^{-1} . Причем оба минимума пропускания имеют асимметричную форму, что может быть результатом совмещения с линиями поглощения изоиндольной группы.

Колебания углерод-водородных связей в *трет*-бутильных группах проявляются в виде линий поглощения на 654 , 703 , 711 , 720 , 730 , 747 , 1290 и 1243 см^{-1} (рис. 7). Линии поглощения --C--H- групп располагаются на 1076 , 1447 и 1483 см^{-1} — эти диапазоны накладываются на координаты расшифрованных ранее спектральных линий, принадлежащих вибронному спектру других молекулярных групп. Как показано в спектроскопических базах данных проведенных ранее расшифровок спектров, в некоторых случаях указанные моды колебаний могут проявляться в одном и том же диапазоне волновых чисел. Со спектральным разрешением 2 и 1 см^{-1} лучшего разделения спектральных линий добиться невозможно, поэтому на данном этапе остается отметить только факт возможного наложения нескольких мод, отвечающих валентным и деформационным колебаниям различных молекулярных фрагментов, составляющих дифталоцианиновый комплекс.

Колебания самого фталоцианинового кольца можно наблюдать на 624 , 628 , 665 , 672 , 758 и 801 см^{-1} (рис. 7). Последние две моды наблюдаются не всегда одновременно в спектрах полупроводниковых фталоцианиновых комплексов.

Положение всех перечисленных линий поглощения в исследуемых спектрах совпадают с результатами по спектроскопии уже изученных фталоцианиновых комплексов, отображенными в работах [14–20].

В дальней ИК-области (рис. 7) можно также наблюдать серии спектральных линий, приходящиеся на 599 , 579 , 568 , 558 , 543 , 531 , 516 , 508 , 493 , 485 , 478 , 472 и 457 см^{-1} . Перечисленные линии поглощения до сих пор остаются нерасшифрованными, хотя, возможно, в данной серии линий присутствуют спектральные экстремумы, отвечающие колебаниям хлор-углеродных связей.

Согласно данным Цивадзе и соавт. [21], соединения, содержащие связи типа --C--Cl , демонстрируют в спектрах поглощения серию линий на 616 , 639 , 636 , $654\text{--}651$, 691 и на 702 см^{-1} . Данные особенности спектров пропускания сложно отследить, поскольку в случае полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов, в указанном диапазоне наблюдаются линии поглощения --C--H- групп и фталоцианинового

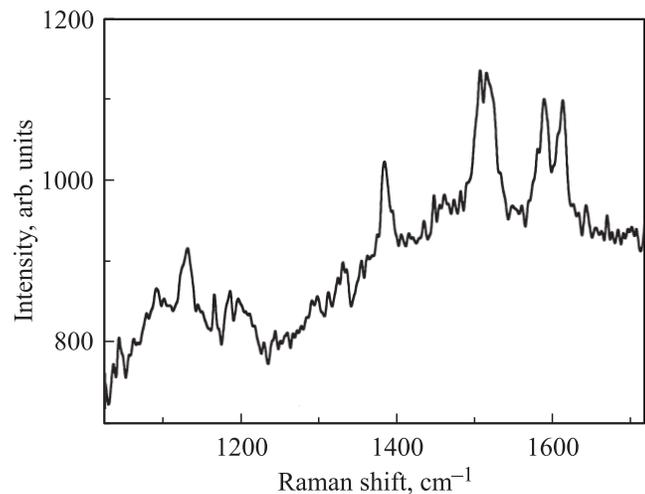


Рис. 8. Спектр комбинационного рассеяния полупроводниковой системы на основе хлорсодержащего трифталоцианина европия в области 1025–1680 cm^{-1} .

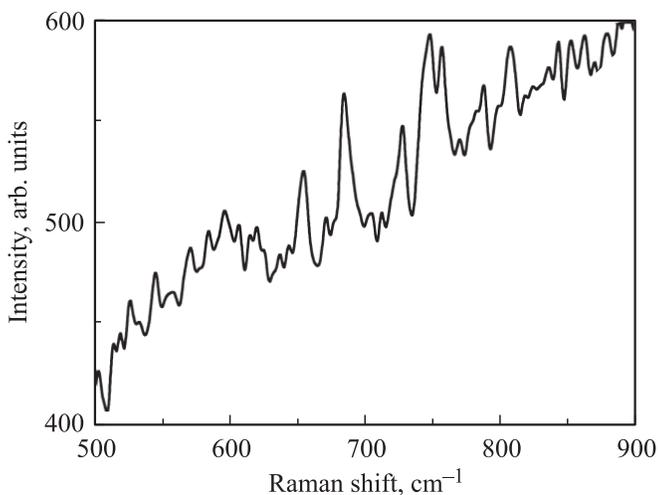


Рис. 9. Спектр комбинационного рассеяния полупроводниковой системы на основе хлорсодержащего трифталоцианина европия в области 500–900 cm^{-1} .

кольца. Однако в спектрах дифталоцианина **2** в области от 600 до 700 cm^{-1} могут наблюдаться минимумы пропускания на 654, 691, 636 и 702 cm^{-1} . Сильнее всех выражена мода колебаний в области 654 cm^{-1} , но здесь следует иметь в виду, что в указанном диапазоне располагается линия поглощения фталоцианинового кольца.

Вибронные свойства полупроводниковой пленки на основе сэндвичевого фталоцианинового комплекса **2** изучались также методом комбинационного рассеяния света. Результаты этих исследований представлены на рис. 8 и 9.

В области 1025–1680 cm^{-1} можно наблюдать пики, отвечающие валентным колебаниям бензольных колец. На 1510 cm^{-1} присутствует пик, характеризующий колебания мезоатомов азота. Здесь следует отметить, что в соединениях с лютецием и европием данный макси-

мум находится на 1530–1522 cm^{-1} (рис. 8). Смешанная мода валентных колебаний пиррольного кольца и мезоатомов азота располагается на 1507 cm^{-1} (рис. 8), а на 1384 cm^{-1} располагается пик, отвечающий валентным колебаниям изоиндольной группы (рис. 8). Пик, приходящийся на 1330 cm^{-1} , характеризует колебания двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи пиррольного кольца. Также следует отметить, что в случаях с ионами Eu и Lu положение обсуждаемого максимума (1330 cm^{-1}) может быть отнесено на 1336 cm^{-1} , как показано в спектроскопических данных работы [17]. Валентные колебания углерод-водородных $\text{C}-\text{H}$ -групп проявляются в виде ряда пиков на 1043, 1090, 1165, 1185, 1196 и 1207 cm^{-1} (рис. 8). Еще несколько мод, отвечающих крутильным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -групп периферийных заместителей, можно увидеть на 757 и 747 cm^{-1} . В этом же диапазоне наблюдается четкий максимум интенсивности сигнала комбинационного рассеяния на 728 cm^{-1} (рис. 9). Происхождение этого максимума можно отнести как к колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -групп, так и к колебаниям фталоцианинового кольца. Максимум в области 788 cm^{-1} можно отнести к колебаниям $\text{C}=\text{N}$ -аза-атомов. Фталоцианиновое кольцо проявляет свои вибронные свойства в виде максимумов интенсивности на 570, 583, 654 и 685 cm^{-1} (рис. 9). Расшифровка спектров комбинационного рассеяния органического полупроводника на основе трифталоцианина европия-лютеция проводилась по спектроскопическим атласам фталоцианиновых комплексов [14,17,19,22–25].

4. Заключение

В работе получены и исследованы спектры пропускания органических полупроводников на основе гетеролептических хлорсодержащих молекул дифталоцианина и гетероядерного трифталоцианина в средней ИК-области. Показано, что в спектрах пропускания полупроводниковых пленок дифталоцианина лютеция в диапазоне 2800–3000 cm^{-1} присутствуют три моды колебаний углерод-водородных связей, отвечающих одной антисимметричной моде (2953 cm^{-1}) и двум симметричным модам (2914 и 2846 cm^{-1}), в то время как в спектре пропускания трифталоцианина лютеция-европия наблюдаются четыре моды колебаний, характеризующих $\text{C}-\text{H}$ -связи.

Также показано, что одновременное введение в молекулу трифталоцианина разных ионов лантанидов — лютеция и европия — приводит к тому, что в области 1400–1450 cm^{-1} изоиндольная группа может проявлять вибронные свойства в виде четырех линий поглощения.

В спектре пропускания полупроводниковой пленки на основе хлорсодержащего дифталоцианина лютеция в дальней ИК-области обнаружены линии поглощения, которые могут характеризовать энергетический спектр хлор-углеродных связей в данном фталоцианиновом комплексе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт № 02.740.11.0139) и РФФИ (грант № 09-02-00698-а).

Список литературы

- [1] C. Sealy. *Materials Today*, **9** (4), 13 (2006).
- [2] E. Ward. *Materials Today*, **9** (4), 9 (2006).
- [3] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki. *Curr. Opin. Sol. St. Mater. Sci.*, **11**, 3 (2007).
- [4] P. Gould. *Materials Today*, **9**, 18 (2006).
- [5] C. Sealy. *Materials Today*, **9** (4), 22 (2006).
- [6] D.J. Palmer. *Materials Today*, **10** (6), 15 (2007).
- [7] C. Sealy. *Materials Today*, **9** (5), 10 (2006).
- [8] A. Dodabalapur. *Materials Today*, **9** (4), 24 (2006).
- [9] A.L. Briseno, S.C.V. Mannsfeld, S.A. Jenekhe, Z. Bao, Y. Xia. *Materials Today*, **11**, 4, 38 (2008).
- [10] V.E. Pushkarev, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov, L.G. Tomilova. *Tetrahedron Lett.*, **48**, 5269 (2007).
- [11] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *Изв. вузов. Матер. электрон. техн.*, **1**, 71 (2008).
- [12] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, А.С. Гаврилук, М.А. Дронов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *Изв. вузов. Матер. электрон. техн.*, **3**, 23 (2008).
- [13] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. *Теория колебательных спектров молекул* (М., ИЛ, 1960) гл. 3, с. 39.
- [14] F. Lu, Q. Yang, J. Cui, X. Yan. *Spectrochim. Acta*, pt A, **65**, 221 (2006).
- [15] И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **41** (10), 1221 (2007).
- [16] F. Lu, J. Cui, X. Yan. *Spectrochim. Acta*, pt A, **63**, 550 (2006).
- [17] M. Bao, Y. Bian, L. Rintoul, R. Wang, D.P. Arnold, C. Ma, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **34**, 283 (2004).
- [18] F. Lu, L. Zhang, H. Liu, X. Yan. *Vibrational Spectroscopy*, **39**, 139 (2005).
- [19] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, D.P. Arnold, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **40**, 47 (2006).
- [20] W. Su, M. Bao, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **39**, 186 (2005).
- [21] А.Ю. Цивадзе, А.Я. Фридман, Н.П. Соколова, В.Е. Баулин, В.Ф. Чуваев, И.И. Бардышев, А.М. Горбунов, М. Р. Киселев, А.А. Худяков. *Серия. Критические технологии. Мембраны*, **4**, 50 (2005).
- [22] Y. Bian, L. Rintoul, D.P. Arnold, R. Wang, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **31**, 173 (2003).
- [23] J. Jiang, L. Rintoul, D.P. Arnold. *Polyhedron*, **19**, 1381 (2000).
- [24] 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).
- [25] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, Q. Liu, D.P. Arnold, C. Ma, J. Jiang. *Polyhedron*, **25**, 1195 (2006).

Редактор Л.В. Беляков

Optical and electrical properties of organic semiconductors based on phthalocyanine complexes with asymmetrical distribution of electron density

I.A. Belogorokhov, M.N. Martishov, D.A. Mamichev*, M.A. Dronov*, V.E. Pushkarev*, Yu.V. Ryabchikov*, P.A. Forsh*, L.G. Tomilova*, D.R. Khokhlov**

Institute of Rare Metals,
119017 Moscow, Russia

* Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

Abstract Optical properties of organic semiconductors based on bis- and trisphthalocyanine molecules with asymmetrical distribution of electronic charge density have been studied. Solid films of double-decker ${}^{\text{Cl}}\text{PcLu}^{\text{tBu}}\text{Pc}$ and triple-decker ${}^{\text{Cl}}\text{PcEu}^{\text{Bu}}\text{PcLu}^{\text{Bu}}\text{Pc}$ complexes (${}^{\text{Cl}}\text{Pc} = 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24$ -octachlorophthalocyaninate, ${}^{\text{tBu}}\text{Pc} = 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)$ -tetra-*tert*-butylphthalocyaninate, ${}^{\text{Bu}}\text{Pc} = 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24$ -octabutylphthalocyaninate) were prepared and their optical transmittance spectra in the middle IR-region were investigated. Analysis of transmittance spectra has demonstrated that the isoindoline group in chlorine-doped bis- and trisphthalocyanine molecules may possess four absorption bands in the middle IR-region at 1400–1450 cm^{-1} . New groups of absorption lines appear in the far IR-region as well. The presence of new lines in transmittance spectra may be caused by chlorine-carbon bonds, located at the periphery of phthalocyanine ligands.