

Известия высших учебных заведений

МАТЕРИАЛЫ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

3'08



УДК 538.956:535.4

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ БУТИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ ЭРБИЯ

© 2008 г. И. А. Белогорохов, М. Н. Мартышов, А. С. Гаврилюк, 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
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Введение

Представлены результаты исследований оптических, электрических и вибронных свойств полупроводниковых структур на основе молекул фталоцианина, содержащих ионы эрбия в качестве комплексообразователей. Впервые проведено исследование изменения параметров проводимости при увеличении количества органических лигандов в молекулярном комплексе и показано, что при усложнении молекулярной структуры фталоцианиновых комплексов энергия активации уменьшается в четыре раза — с 0,65 эВ у монофталоцианина до 0,12 эВ у трифталоцианина, в то время как их проводимость, наоборот, возрастает. Исследование фотолюминесцентных свойств фталоцианиновых комплексов позволило установить, что в спектральных зависимостях преобладают четыре ярко выраженных максимума фотолюминесценции, расположенных на длине волны 606, 648, 760 и 880 нм. Впервые получено, что при усложнении молекулярной структуры интенсивность максимумов, расположенных в длинноволновой области спектра, уменьшается (что характерно для трифталоцианина и бисфталоцианина), в то время как интенсивность максимумов фотолюминесценции в коротковолновой области может возрастать в несколько раз (бисфталоцианин).

Ключевые слова: полупроводниковые структуры, фталоцианины, проводимость, фотолюминесценция, энергия активации.

В последнее время органические материалы все более широко используются в различных областях деятельности. Недавно было показано [1], что из молекул вирусов можно конструировать двумерные структуры для создания новых газовых сенсоров, преобразователей энергии и каталитических мембран. Молекулярные структуры типа политиофена, пентацена, олиготиофена и фталоцианина нашли широкое применение при создании тонкопленочных транзисторов [2]. Последние исследования в области органических полупроводников также показали, что на основе искусственных органических молекул можно создать биологическую среду, в которой компоненты системы могут нейтрализовать все деструктивные процессы. Кроме того, высказывается идея о создании искусственных лейкоцитов [3]. Процессы деформации, происходящие в протеинах, дают возможность глубже проанализировать проблему возникновения и распространения деформаций в больших металлоконструкциях [4], а сложные полимерные молекулы могут использоваться в качестве эффективных накопителей водорода [5]. Помимо сложных белковых молекул, интересные свойства показывают более простые и широко доступные органические соединения. Например, молекулы хлоро-

филла, входящие в состав растений, не только отвечают за процесс фотосинтеза, но и проявляют необычные оптические и магнитные свойства, что позволяет использовать эти материалы для создания спиновых стекол и зарядовой памяти, а также открывает широкие возможности для использования металлопорфиринов в задачах сенсбилитоники. Существенным недостатком металлопорфиринов является их способность к деконволюции при значительном увеличении температуры. В связи с этим большую ценность приобретают соединения металлфталоцианинов, так как они обладают высокой термической и химической устойчивостью: на воздухе практически не разрушаются, вплоть до температур 400—500 °С, а в вакууме большинство фталоцианинов не разлагается, вплоть до 900 °С [6, 7], также они не взаимодействуют с сильными кислотами и сильными основаниями и обладают значительным оптическим поглощением в видимой области спектра [8]. Особенно актуально применение металлфталоцианинов в твердотельных адсорбционно-резистивных газовых сенсорах, так как их удельная проводимость обратимо и селективно изменяется в присутствии молекул регистрируемых газов в окружающей среде [7, 9]. Преимущество металлфталоцианинов в сравнении с оксидами металлов — селективность и низкие (не выше 160 °С) рабочие температуры [7].

Фталоцианины уже достаточно давно являются объектом физических исследований. Однако следует отметить, что наиболее хорошо изучены свойства планарных молекулярных комплексов типа фталоцианина магния или фталоцианина меди [6, 10, 11]. В настоящий момент существуют также более сложные молекулярные комплексы на основе молекул фталоцианина, в которых один ион комплексообразователя находится между плоскопараллельными молекулами органических лигандов. Наиболее яркие представители таких молекул — это комплексы бис- и трифталоцианина. Физические свойства трифталоцианина мало изучены. Кроме того, неизвестно, каким образом изменяются электрические и оптические свойства молекулярного комплекса по мере увеличения количества макроциклов в молекуле. Ниже рассмотрены результаты изучения оптических и электрических свойств моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия.

Образцы и методика эксперимента

Молекулярные структуры типа безметалльного монофталоцианина с бутильными периферийными заместителями были получены путем кипячения дибутилфталодинитрила в *n*-пентаноле в присутствии металлического натрия [12]. Синтез бутилзамещенных структур монофталоцианина эрбия и лютеция проводили в атмосфере аргона в течение 3–4 ч путем кипячения стехиометрических количеств безметалльных фталоцианиновых лигандов и соответствующих ацетатов редкоземельных элементов в *o*-дихлорбензоле в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7. Сандвичеобразные структуры типа бутилзамещенных бис- и трифталоцианина эрбия получали методом высокотемпературного темплатного синтеза в расплаве фталодинитрила [13].

Готовые молекулярные комплексы наносили на кварцевые подложки методом центрифугирования (Spin-coating). При этом толщина полученных пленок составляла 50 мкм. Молекулярная структура исследуемых комплексов представлена на рис. 1.

Фотолюминесценцию (ФЛ) молекул фталоцианина возбуждали излучением азотного лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм и длительностью импульса 10 нс. Спектры регистрировали с помощью монохроматора, оснащенного охлаждаемой CCD-камерой.

Измерение электропроводности органических структур осуществляли двухзондовым методом. Контакты наносили серебряной пастой. Проведенные контрольные измерения значений сопротивления для разной геометрии расположения контактов показали, что сопротивление контактов существенно ниже сопротивления образцов и не влияет на

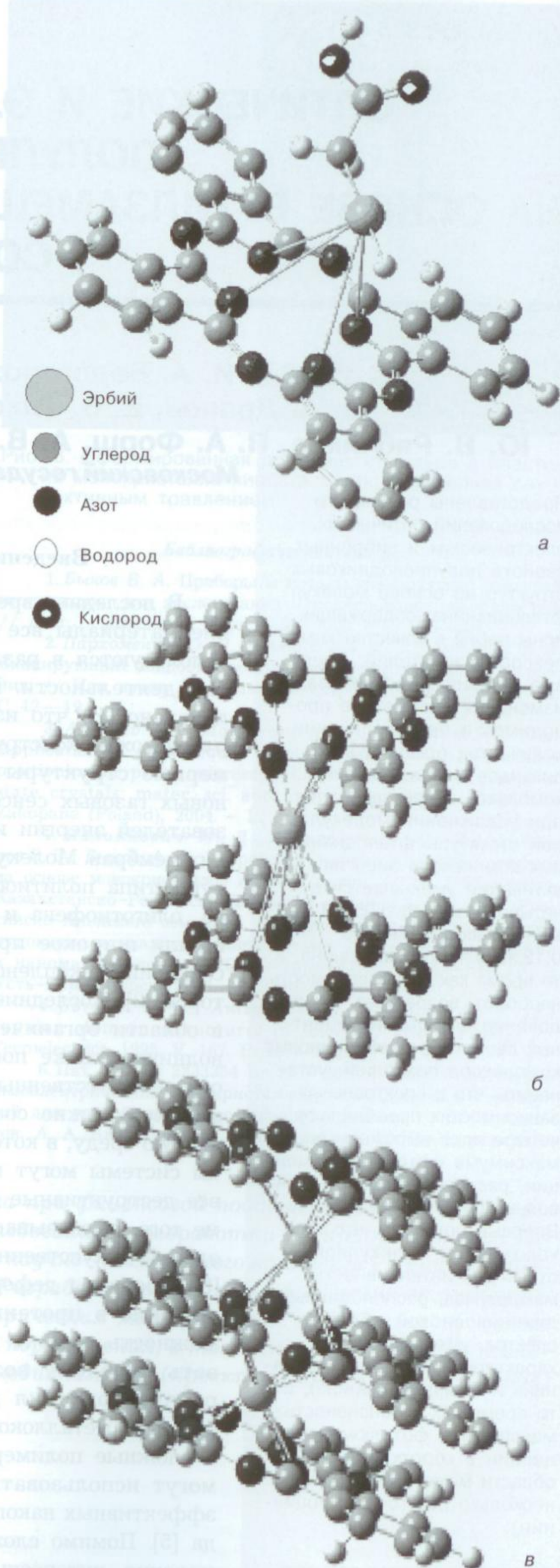


Рис. 1. Структурные формулы фталоцианиновых комплексов эрбия: а — бисфталоцианин эрбия; б — трифталоцианин эрбия; в — монофталоцианин эрбия

измеряемые значения. Удельная электропроводность σ составляла $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для структур типа трифталоцианина эрбия и $3 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для монофталоцианина эрбия при комнатной температуре. Измерения температурной зависимости электропроводности образцов проводили в диапазоне температур от 22 до 200 °С. Силу тока измеряли пикоамперметром Keithley-6487. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых структур оставались линейными во всем исследованном температурном диапазоне. Все измерения были выполнены в вакууме при давлении $P = 10^{-4}$ торр (1 торр = 133,322 Па).

Особое внимание уделялось исследованию оптических свойств пленок фталоцианинов эрбия с помощью методов ИК-спектроскопии. Были получены спектры отражения и пропускания в видимой, ближней и средней ИК-областях длин волн. Измерения проводили с помощью Фурье-спектрометров IFS-113v и Tensor-23 фирмы Bruker, а также спектрофотометра Hitachi-330. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировали с помощью рамановского спектрометра Jobin-Yvon HR800. В качестве источника возбуждения использовали He-Ne-лазер с излучением на длине волны 632,82 нм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены спектры отражения фталоцианиновых комплексов в средней и дальней (до 500 см^{-1}) ИК-областях длин волн. Представленные зависимости коэффициента отражения органических полупроводников имеют несколько особенностей, характеризующих материал подложки, на которую они были нанесены. Однако в области от 1500 до 4000 см^{-1} можно выделить модулирующий сигнал с эквидистантно расположенными друг от друга максимумами, которые могут характеризовать интерференционную картину, полученную от нанесенных на подложки органических слоев. Используя формулу для периода интерференции и измеренную с помощью оптического микроскопа толщину образцов, удалось вычислить значения показателей преломления в диапазоне от 1000 до 4000 см^{-1} . Для монофталоцианина показатель преломления составил 1,45, для бисфталоцианина — 1,56, для трифталоцианина — 1,72.

На рис. 3 приведены спектры пропускания моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия с алкиловыми

периферийными заместителями в средней и дальней ИК-областях спектра.

В области 3760 см^{-1} в структурах типа трифталоцианина наблюдается широкая линия поглощения, происхождение которой может быть связано как с адсорбированными из атмосферы водой и кислородными комплексами, так и с самой структурой сложной молекулы трифталоцианина. Исходя из того, что этот пик поглощения отсутствует в спектрах пропускания моно- и бисфталоцианинов, можно предположить, что появление локального минимума пропускания на 3760 см^{-1} обусловлено вибранными свойствами самой молекулы или присутствием на поверхности структуры молекул воды или углекислого газа.

В интервале от 2800 до 3000 см^{-1} наблюдаются четыре полосы поглощения (см. рис. 3, а), отвечающие валентным колебаниям углерод-водородных связей $-\text{C}-\text{H}_n$ ($n = 2, 3$), среди которых можно выделить следующие моды: две симметричные на 2854 и 2923 см^{-1} и две антисимметричные на 2869 и 2951 см^{-1} [14, 15]. Эти линии поглощения характерны в основном для молекул периферийных заместителей. В исследуемых образцах в роли таких молекул выступали соединения бутила.

Усложнение молекулярной структуры, сопровождающееся увеличением количества органических лигандов, приводит к смещению положения полос поглощения в сторону меньших волновых чисел, причем смещение линий поглощения, отвечающих колебаниям молекулы $-\text{C}-\text{H}_3$, в два раза больше, чем у колебаний молекул $-\text{C}-\text{H}_2$

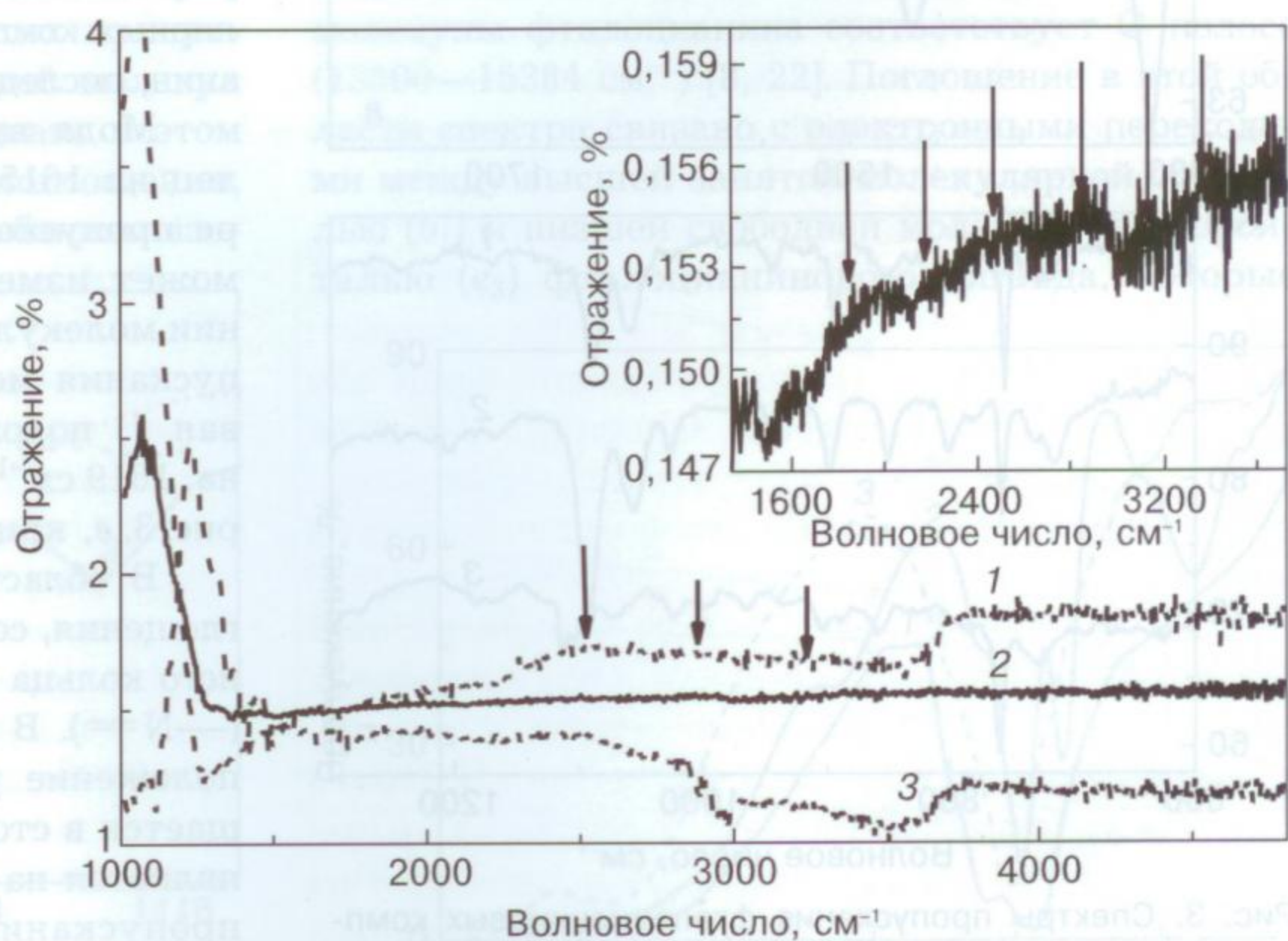


Рис. 2. Спектры отражения фталоцианиновых комплексов, нанесенных на Si-подложки, в средней и дальней ИК-областях спектра: 1 — монофталоцианин эрбия; 2 — бисфталоцианин эрбия; 3 — трифталоцианин эрбия. Вставка — спектр отражения бисфталоцианина эрбия в увеличенном масштабе. Стрелки — спектральные положения максимумов интерференции

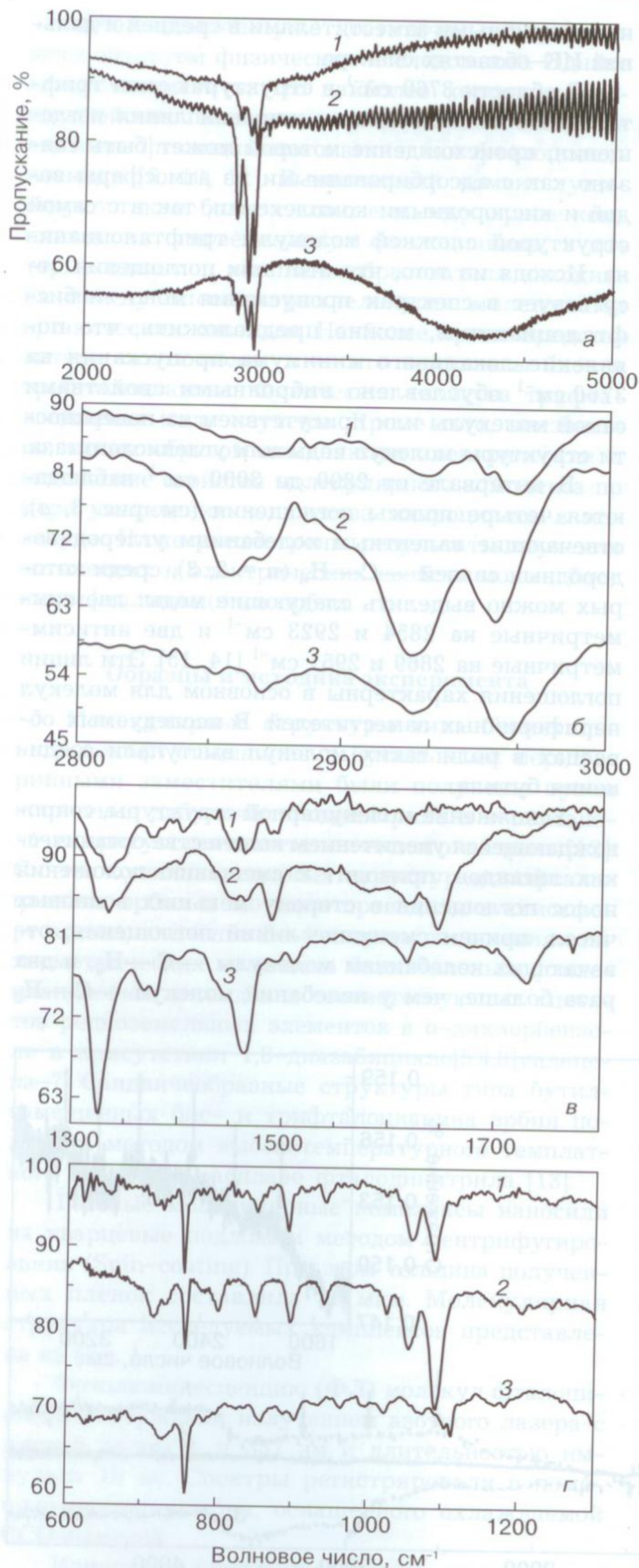


Рис. 3. Спектры пропускания фталоцианиновых комплексов в среднем ИК-диапазоне волновых чисел: а — от 2000 до 5000 см^{-1} ; б — от 2700 до 3010 см^{-1} (в увеличенном масштабе); в — от 1300 до 2000 см^{-1} ; г — от 400 до 1300 см^{-1} ; 1 — монофталоцианин эрбия; 2 — бисфталоцианин эрбия; 3 — трифталоцианин эрбия. Спектры 2 и 3 смещены по оси ординат на 10 и 25 % соответственно

(см. рис. 3, б) [16]. Этот эффект может быть следствием того, что при добавлении атома водорода у молекулярной группы появляется дополнительная степень свободы. Характерная особенность многомолекулярных конгломератов (бис- и трифталоцианина) — то, что при наличии в молекулярной структуре трех органических лигандов положение линий остается неизменным. Углерод-водородным группам отвечают также линии поглощения на 1463 см^{-1} — C—H_3 (антисимметричная мода) и 1383 см^{-1} — C—H_3 (симметричная мода колебаний, см. рис. 3, в) [14, 15]. Последняя мода у молекулы бисфталоцианина выражена слабо и практически не наблюдается, но вместо колебания на 1463 см^{-1} в молекуле бисфталоцианина обнаружены две линии поглощения на 1453 и 1462 см^{-1} (см. рис. 3, в).

В соединениях моно- и трифталоцианина эрбия выявлены линии поглощения на 1729 и 1774 см^{-1} , которые могут отвечать колебаниям фрагментов углерод-кислородных соединений [17, 15]. В этом интервале волновых чисел в спектрах трех полупроводниковых комплексов присутствуют линии поглощения на 1731 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям бензольного кольца [14]. Кроме того, в спектрах моно- и бисфталоцианина присутствуют пики поглощения на 1722 и 1727 см^{-1} ; положение первого минимума совпадает с положением линий, отвечающих слабым валентным колебаниям бензольных колец [17]. Вибронные эффекты, проявляющиеся в бензольных кольцах, обуславливают наличие валентных колебаний на частотах 1540 , 1568 , 1596 и 1644 см^{-1} [18]. В то же время в спектрах сложных молекулярных комплексов, таких как бис- и трифталоцианин, последний пик поглощения выражен слабо.

Мода валентных колебаний бензольных колец на 1615 см^{-1} [19], присутствующая в спектре пропускания трифталоцианина (см. рис. 3, в), может изменять свое положение при усложнении молекулярной структуры. Так, в спектре пропускания монофталоцианина (см. рис. 3, в, кривая 1) положение указанной линии приходится на 1619 см^{-1} , а в спектре бисфталоцианина (см. рис. 3, в, кривая 2) — на 1617 см^{-1} .

В области 1505 см^{-1} наблюдается линия поглощения, соответствующая колебаниям пиррольного кольца и sp^2 -гибридизованным атомам азота (—N=). В двух- и трехлигандовых комплексах положение указанной спектральной линии смещается в сторону больших волновых чисел и проявляется на 1508 см^{-1} [15]. При анализе спектров пропускания бисфталоцианина эрбия следует иметь в виду, что в рассматриваемом диапазоне наблюдаются два пика поглощения, расположенных на 1504 и 1507 см^{-1} . Подобное явление может быть следствием вибронного взаимодействия двух органических лигандов фталоцианина в сложной

молекуле бисфталоцианина. Пиррольное кольцо имеет еще несколько полос поглощения: слабую и сильную моды, характеризующие валентные колебания, расположенные на 1319, 1321 и 1342 см^{-1} соответственно. В спектре пропускания монофталоцианина эрбия наблюдается пик поглощения, приходящийся на 1325 см^{-1} . Дополнительная деформационная мода проявляется в структурах типа бисфталоцианина эрбия в области 1312 см^{-1} [14]. В области 997—1009 см^{-1} (рис. 3, г) наблюдаются плоскостные колебания молекул азота, входящих в состав пиррольного кольца. В работе [20] было показано, что на положение этой спектральной линии могут оказывать влияние структурные особенности как молекулярного комплекса в целом, так и пространственное расположение периферийных заместителей. В исследуемых образцах бисфталоцианина эрбия с алкильными периферийными заместителями обнаружены две линии на 964 и 997 см^{-1} (см. рис. 3, г); у структур трифталоцианина эрбия — всего одна линия поглощения на 984 см^{-1} . Внеплоскостные колебания самого пиррольного кольца можно наблюдать на 1126 см^{-1} [20, 15]. В спектральном интервале от 1023 до 1200 см^{-1} (см. рис. 3, г) может проявляться восемь линий поглощения, отвечающих валентным колебаниям —С—Н [14]. В спектральных зависимостях линии поглощения, характерные для деформационных колебаний —С—Н, следуют эквидистантно друг за другом с интервалом в 25—30 см^{-1} .

Линии поглощения, характеризующие валентные колебания молекулы изоиндола, можно наблюдать в области 1398—1440 и 1455 см^{-1} . На 1114 см^{-1} в спектральных зависимостях присутствуют линии объединенных колебаний молекул изоиндола и —С—Н-связей [21]. Однако в этом же диапазоне расположена линия поглощения, соответствующая внеплоскостным колебаниям изо-

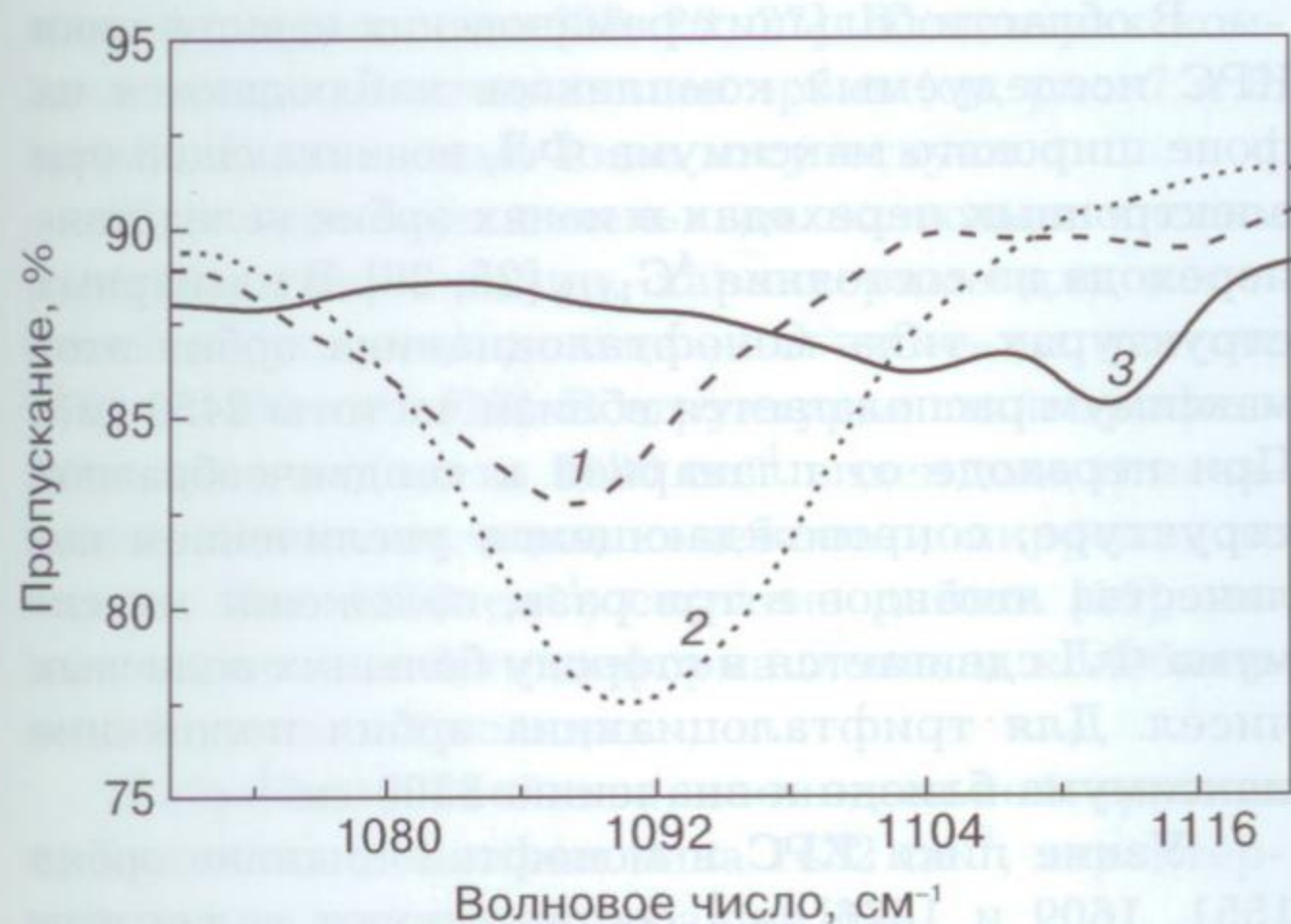


Рис. 4. Фрагмент спектра пропускания в области 1070—1111 см^{-1} , иллюстрирующий сдвиг линии поглощения, отвечающей объединенным колебаниям молекул изоиндола и —С—Н-групп: 1 — монофталоцианин эрбия; 2 — бисфталоцианин эрбия; 3 — трифталоцианин эрбия

индольной группы [20]. Следует отметить, что спектральное положение этого пика может существенно меняться при усложнении структуры молекулы. На рис. 4 проиллюстрировано, как положение линии на 1114 см^{-1} (трифталоцианин эрбия) смещается в сторону меньших волновых чисел при упрощении молекулярной структуры. В спектрах моно- и бисфталоцианина указанная линия расположена на 1088 и 1091 см^{-1} . Еще одна линия поглощения, характерная для молекулы изоиндола, появляется в районе 896 см^{-1} (см. рис. 3, г). В спектре пропускания молекулы бисфталоцианина эрбия в исследуемой области наблюдаются два минимума пропускания на 886 и 902 см^{-1} (см. рис. 3, г). Линия, расположенная на 1055 см^{-1} , отвечает деформационным колебаниям молекулы изоиндола [15].

При переходе в область малых волновых чисел можно увидеть ряд линий, свойственных внеплоскостным колебаниям самой макромолекулы фталоцианина, расположенных на 624, 689 и 801 см^{-1} .

В районе 611, 642 и 744 см^{-1} просматриваются линии поглощения, отвечающие мостиковым «болтающимся» С—Н-связям [14].

В ближней ИК-области спектры пропускания исследуемых образцов имеют не так много полос поглощения. Для примера на рис. 5 представлены спектры пропускания полупроводниковых комплексов на основе моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия в области волновых чисел 4000—40000 см^{-1} .

В представленных на рис. 5 спектрах можно видеть пик поглощения на 14705 см^{-1} , что для молекулы фталоцианина соответствует Q-полосе (13300—15384 см^{-1}) [8, 22]. Поглощение в этой области спектра связано с электронными переходами между высшей занятой молекулярной орбиталью (b_1) и низшей свободной молекулярной орбиталью (e_3) фталоцианинового лиганда, которые

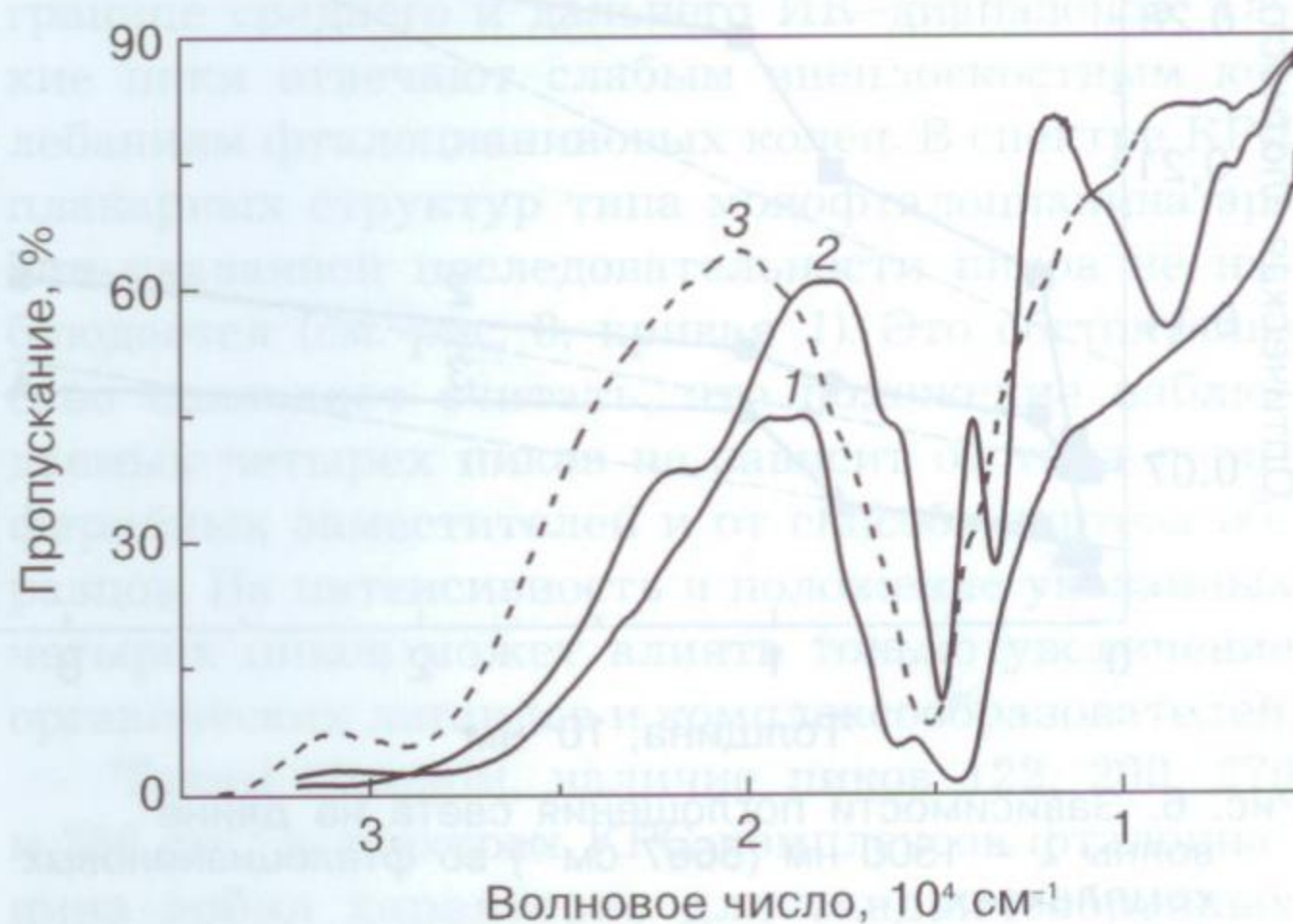


Рис. 5. Спектры пропускания фталоцианиновых комплексов в ближней ИК-области спектра: 1 — монофталоцианин эрбия; 2 — бисфталоцианин эрбия; 3 — трифталоцианин эрбия

преимущественно локализованы на α -изоиндольных атомах углерода [15, 22]. Присутствие линии поглощения на длине волны 22200 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 «линия Core».

В области 6660 см^{-1} ($1,5 \text{ мкм}$) можно видеть линию поглощения, соответствующую внутрицентровым переходам между уровнями $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ в ионах эрбия. Согласно литературным данным [23], у бисфталоцианинов редких земель в исследуемой области также может наблюдаться линия поглощения в диапазоне $7692\text{--}11111 \text{ см}^{-1}$, обусловленная переходами с верхней занятой орбитали b_1 на орбиталь a_2 , зарядовая плотность которых также локализована на α -изоиндольных атомах углерода [21].

Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что поглощение ИК-излучения в области длин волн $1,5 \text{ мкм}$ может быть следствием 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 подобный эффект не наблюдается.

Для подробного изучения изменения интенсивности электромагнитного излучения в области длин волн $1,5 \text{ мкм}$, было проведено исследование зависимости поглощения энергии от толщины исследуемых образцов. Результаты исследований представлены на рис. 6.

Оптическая плотность в области длин волн $1,5 \text{ мкм}$ при увеличении толщины исследуемых образцов имеет монотонно возрастающий харак-

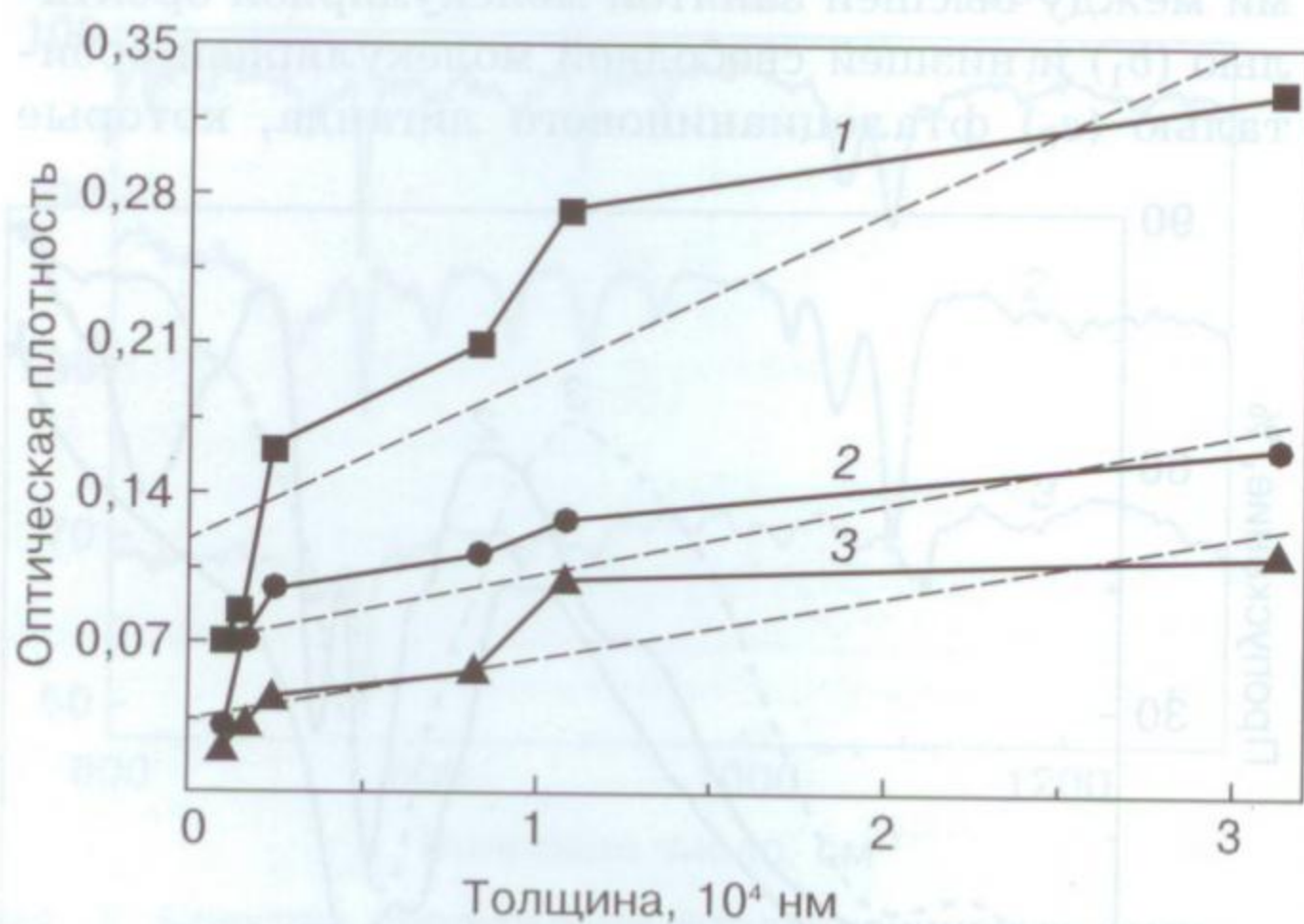


Рис. 6. Зависимости поглощения света на длине волны $\lambda = 1500 \text{ нм}$ (6667 см^{-1}) во фталоцианиновых комплексах: 1 — трифталоцианин эрбия; 2 — бисфталоцианин эрбия; 3 — монофталоцианин эрбия. Штриховые линии — теоретические кривые, построенные в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера

тер (см. рис. 6). Зависимости оптической плотности от толщины образцов демонстрируют одинаковое поведение для трех типов фталоцианиновых структур. Экспериментальные кривые были аппроксимированы в соответствии с законом Бугера [24]: $J_e = J_0 \exp(-\alpha l)$, где J_e , J_0 — интенсивность излучения, прошедшего через образец и исходящего от источника соответственно; l — толщина образца; α — значение коэффициента поглощения.

Оценка коэффициента поглощения на длине волны $1,5 \text{ мкм}$ дает значения $\alpha = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ для комплексов трифталоцианина эрбия, $\alpha = 3,25 \times 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$ 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 аналогичную величину для монофталоцианина эрбия более чем в два раза. Последнее обстоятельство связано с тем, что в структурах типа трифталоцианина эрбия на одну молекулу фталоцианина приходится в среднем полтора атома эрбия. Различия в значениях коэффициентов поглощения у моно- и бисфталоцианинов эрбия, вероятно, объясняется собственным поглощением лиганда в исследуемой области спектра.

Анализ спектров пропускания показал, что при переходе от планарной структуры молекулы к сэндвичеобразной наблюдается смещение положений линий в спектральных зависимостях пропускания в среднем ИК-диапазоне.

Для более подробного анализа, вибронных свойств рассматриваемых молекулярных комплексов было проведено изучение эффекта КРС в исследуемых структурах.

На рис. 7 и 8 представлены типичные спектры КРС для моно- и трифталоцианина (кривые 1 и 2).

В области больших рамановских сдвигов пики КРС исследуемых комплексов наблюдаются на фоне широкого максимума ФЛ, возникающей при электронных переходах в ионах эрбия вследствие перехода из состояния $^4G_{11/2}$ [25, 26]. В планарных структурах типа монофталоцианина эрбия этот максимум располагается вблизи частоты 2450 см^{-1} . При переходе от планарной к сэндвичеобразной структуре, сопровождающемся увеличением количества лигандов в три раза, положение максимума ФЛ сдвигается в сторону больших волновых чисел. Для трифталоцианина эрбия положение максимума близко к значению 3300 см^{-1} .

Узкие пики КРС в монофталоцианине эрбия 1551 , 1609 и 1676 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям атомов бензольных колец [14, 20, 26]. Еще один тип колебаний, относящийся к бензольным кольцам, наблюдается в области 945 см^{-1} . Это — внеплоскостные колебания бензольного

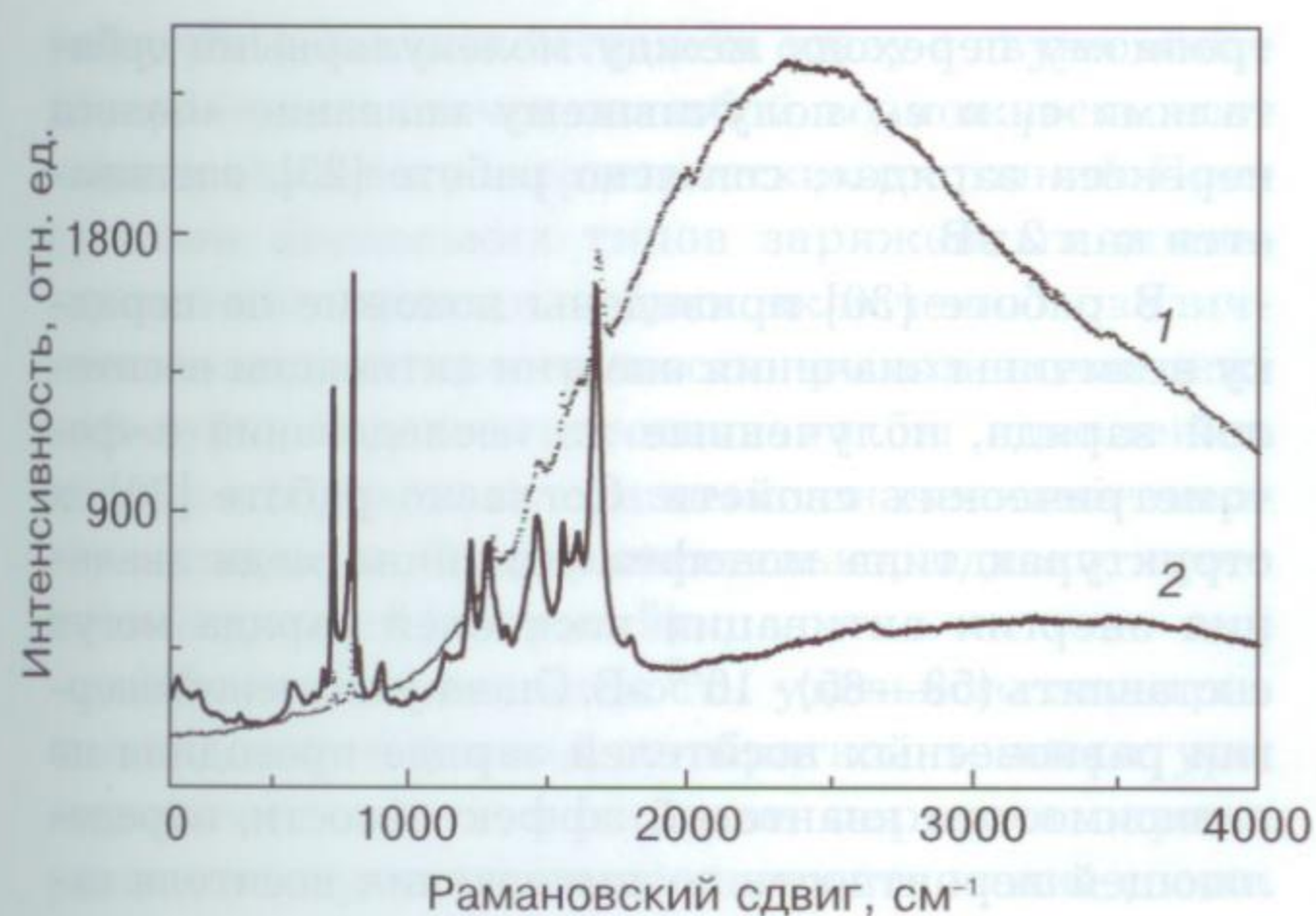


Рис. 7. Спектры КРС фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне 100–4000 см^{-1} :
1 — спектр монофталоцианина эрбия; 2 — спектр трифталоцианина эрбия

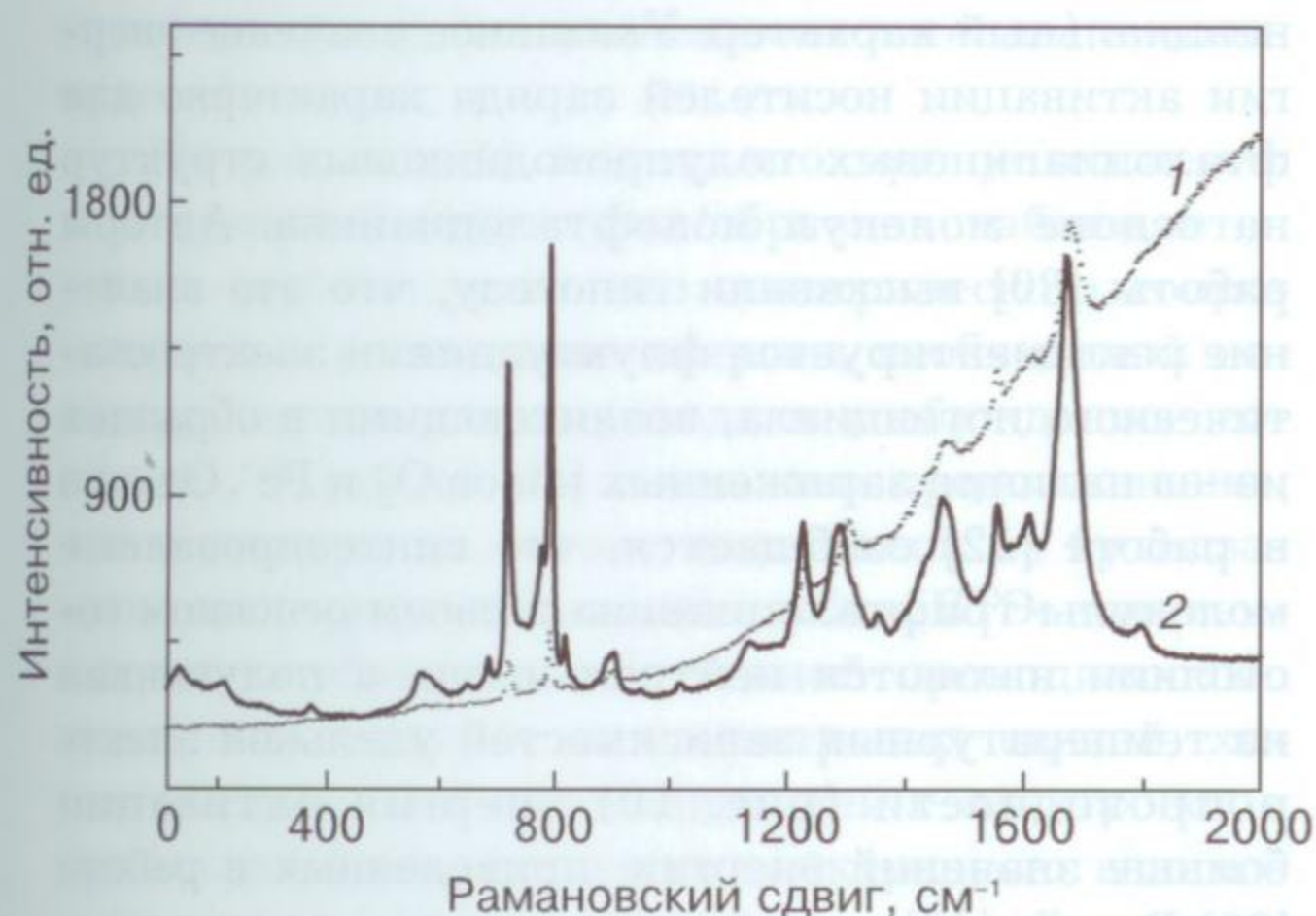


Рис. 8. Спектры КРС фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне 100–2000 см^{-1} :
1 — спектр монофталоцианина эрбия; 2 — спектр трифталоцианина эрбия

кольца [20]. Такие колебания проявляются в основном в сэндвичеобразных структурах типа бис- и трифталоцианинов [20, 26, 27]. В спектрах комплексов монофталоцианинов эрбия (см. рис. 7 и 8, кривая 1) указанные пики отсутствуют.

При переходе к меньшим волновым числам регистрируются линии, характерные для колебаний пиррольного кольца —C=C— на частоте 1461 и 1350 см^{-1} [20]. В структурах типа трифталоцианина в области 1130 см^{-1} виден пик, отвечающий внеплоскостным колебаниям пиррольного кольца. Пик 1350 см^{-1} , согласно работе [14], может также отвечать деформационным колебаниям в бензольных кольцах.

Вибронные свойства изоиндольной группы проявляются в наличии пика 1432 см^{-1} , характерного для валентных колебаний [14].

Плоскостные деформационные колебания углерод-водородных связей обнаруживают свое присутствие в появлении линий 1112, 1222 и 1302 см^{-1} . Пик на 1302 см^{-1} присутствует только в плоско-

стных структурах типа монофталоцианина. В трифталоцианине эрбия указанная линия не наблюдается [14, 26, 27].

Кроме того, деформационные колебания углерод-водородных связей могут представлять набор пиков в областях 897 и 1285 см^{-1} . Однако эти линии обусловлены, скорее всего, вибронными свойствами молекул периферийных заместителей, в случае рассматриваемых комплексов — моно- и трифталоцианина эрбия. Причиной появления указанных линий КРС в данном диапазоне волновых чисел могут быть бутильные заместители [20].

Мостиковые колебания, характерные для комбинации атомов —C=N— , проявляются в виде трех пиков КРС на частотах 718, 775 и 788 см^{-1} [14, 20].

Внеплоскостным колебаниям самого фталоцианинового кольца соответствуют линии 570, 561, 643, 683 и 816 см^{-1} [14]. Последний пик присутствует в спектре плоскостных структур монофталоцианина эрбия. В структурах типа трифталоцианина эрбия пик 570 см^{-1} не наблюдается.

Как было показано в работах [26, 27], в области больших рамановских сдвигов в спектрах трифталоцианина эрбия (см. рис. 8, кривая 2) наблюдается серия из четырех пиков: 366, 279, 208 и 122 см^{-1} . Пики расположены почти эквидистантно друг за другом. Среднее расстояние между ними составляет примерно 79 см^{-1} . Появление указанных максимумов в спектре КРС в трифталоцианинах эрбия может являться следствием влияния электростатического взаимодействия параллельно расположенных молекул фталоцианиновых лигандов друг с другом и с ионами лантанидов (в рассматриваемом случае — с эрбием).

В работе [14] показано, что в спектрах КРС сэндвичеобразных структур типа бисфталоцианов редкоземельных металлов может возникать пара линий, расположенных на расстоянии 70 см^{-1} друг от друга. Частоты этих линий соответствуют границе среднего и дальнего ИК-диапазонов. Такие пики отвечают слабым внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец. В спектре КРС планарных структур типа монофталоцианина эрбия указанной последовательности пиков не наблюдается (см. рис. 8, кривая 1). Это обстоятельство позволяет считать, что положение наблюдаемых четырех пиков не зависит от типа периферийных заместителей и от способа синтеза образцов. На интенсивность и положение указанных четырех пиков может влиять только увеличение органических лигандов и комплексообразователей.

Таким образом, наличие пиков 122, 208, 279 и 366 см^{-1} в спектрах КРС комплексов фталоцианина эрбия характерно для сэндвичеобразных структур типа трифталоцианина эрбия.

Наблюдаемые изменения в спектральных зависимостях КРС позволяют предположить, что в

системе электронных уровней в молекулярных комплексах типа трифталоцианина могут образовываться дополнительные энергетические состояния, что должно отражаться на электрофизических свойствах исследованных образцов, таких как удельное сопротивление и зависимость проводимости на постоянном токе от температуры.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследованных образцов оставались линейными во всем температурном диапазоне. Значение удельной электропроводности σ фталоцианиновых комплексов эрбия, измеренное в вакууме при давлении $P = 10^{-2}$ Па, составило $2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при комнатной температуре. При атмосферном давлении значение σ изменилось на порядок и составило $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в то время как у полупроводниковых структур типа монофталоцианина различие в значениях электропроводности, измеряемой в вакууме и в окружающей атмосфере, может достигать трех порядков по величине [28]. Наблюдаемое различие в значениях проводимости в вакууме и в атмосфере воздуха можно объяснить наличием в последнем случае активных молекул кислорода (O_2^-) и гидроксигрупп (OH^-), входящих в состав воды. При контакте поверхности образца с окружающей его атмосферой происходит адсорбция указанных соединений с образованием донорных или акцепторных поверхностных состояний. Наличие координационных взаимодействий в молекулярной структуре фталоцианинов позволяет предположить, что отрицательно заряженные гидроксигруппы молекул воды физически сорбируются [29] на поверхности полупроводника, внося при этом искажения в электронный спектр молекулы. Атомы кислорода могут встраиваться в структуру молекулы, замещая при этом водород в периферийных группах молекул.

Характерная температурная зависимость удельной электропроводности фталоцианиновых комплексов представлена на рис. 9. Полученная зависимость удельной электропроводности от температуры может быть описана следующим выражением $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, где σ_0 — параметр, зависящий от структуры и типа полупроводника; E_a — энергия активации; k — постоянная Больцмана; T — температура. Значения энергии активации для структур моно-, бис- и трифталоцианина эрбия, содержащих бутиловые периферийные заместители, составили 0,65, 0,58 и 0,12 эВ соответственно.

Известно, что в структурах типа фталоцианина величина запрещенной зоны может достигать значений 1—2 эВ [10]. В работе [23] показано, что в сложных структурах типа бисфталоцианина значение энергии 1 эВ соответствует электронному переходу из высшей заполненной молекулярной орбитали на низшую незаполненную орбиталь, а разность энергий, отвечающих элек-

тронному переходу между молекулярными орбиталями e_1 и e_3 , получившему название «полоса переноса заряда», согласно работе [23], оценивается как 2 эВ.

В работе [30] приведены похожие по порядку величины значения энергии активации носителей заряда, полученные из исследований α -фотометрических свойств. Согласно работе [30], в структурах типа монофталоцианина меди значения энергии активации носителей заряда могут составлять $(58-65) \cdot 10^{-3}$ эВ. Оценку значений энергии равновесных носителей заряда проводили по зависимостям квантовой эффективности, определяющей вероятность возникновения носителя заряда при поглощении кванта света, от энергии падающих на образец фотонов. Было получено, что в области 1,4—1,6 эВ зависимость квантовой эффективности от энергии фотонов имеет экспоненциальный характер. Указанное значение энергии активации носителей заряда характерно для фталоцианиновых полупроводниковых структур на основе молекул монофталоцианина. Авторы работы [30] высказали гипотезу, что это значение регламентируется флуктуациями электростатического потенциала, возникающими в образцах из-за наличия заряженных ионов O_2^- и Pc^- . Однако в работе [12] сообщается, что синтезированные молекулы трифталоцианина в своем основном состоянии являются нейтральными, а полученная из температурных зависимостей удельной электропроводности (рис. 10) энергия активации больше значений энергии, приведенных в работе [30]. Разница значений энергии активации у структур моно- и трифталоцианина обусловлена наличием большего числа координационных взаимодействий заряженных ионов органических лигандов Pc^- друг с другом и с ионами комплексообразователя. Расположение ионов и молекул в трифталоцианине позволяет органическому ли-

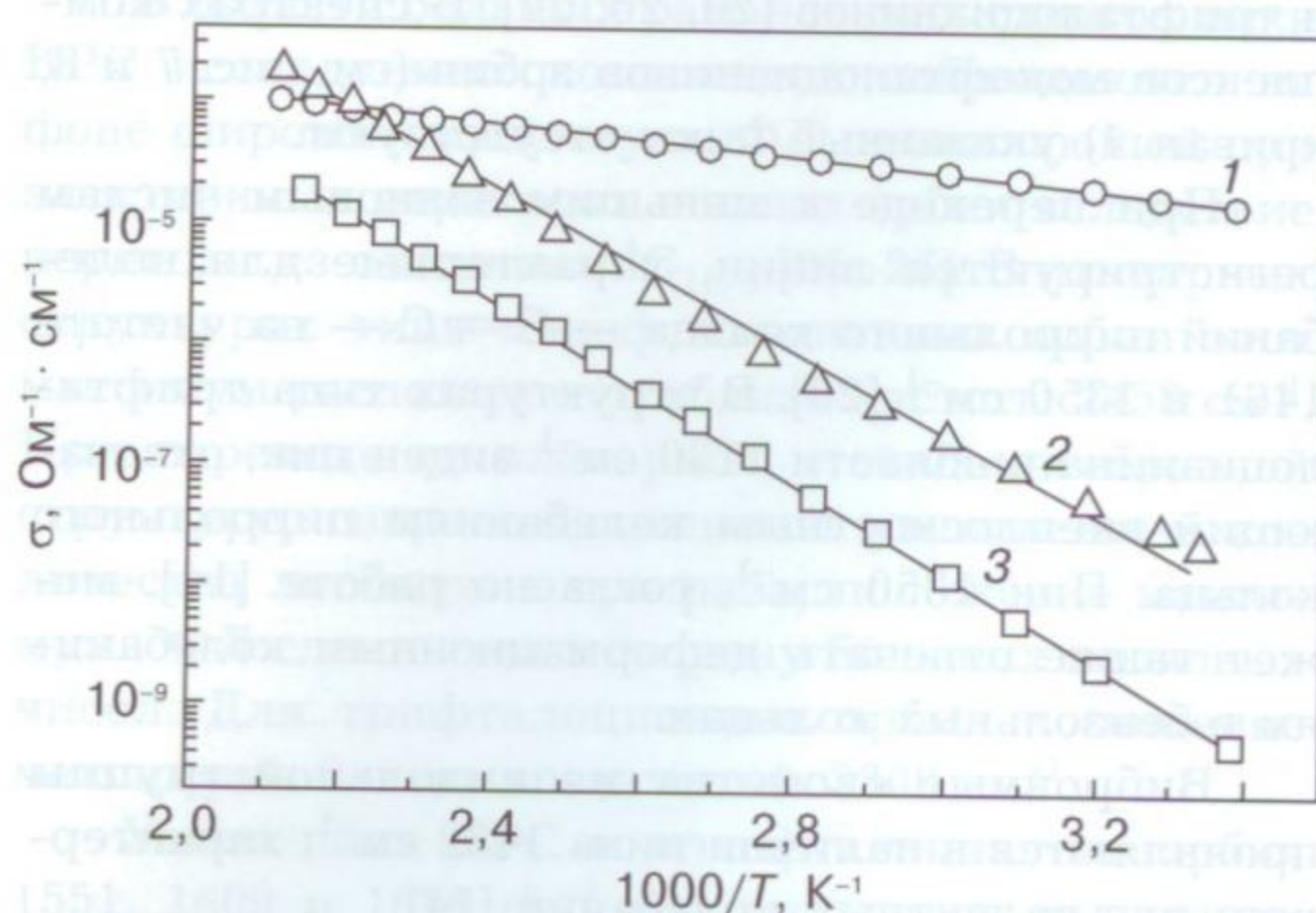


Рис. 9. Температурные зависимости электропроводности образцов полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного фталоцианина, содержащего ионы эрбия, от обратной температуры: 1 — трифталоцианин эрбия; 2 — бисфталоцианин эрбия; 3 — монофталоцианин эрбия

ганду (Pc^-) взаимодействовать сразу с двумя ионами эрбия, что влечет за собой возможность возникновения новых энергетических состояний. Присутствие нескольких типов заряженных ионов, несомненно, приводило бы к включению различных механизмов проводимости при изменении температуры, что соответствовало бы появлению нескольких участков с разными значениями энергии активации. Экспериментально, однако, этого не наблюдается (см. рис. 9).

Монотонная зависимость удельного электрического сопротивления от обратной температуры доказывает, что в механизме переноса заряда участвуют дополнительные энергетические состояния, образующиеся в ходе координационного взаимодействия ионов эрбия с органическим лигандом. На рис. 10 представлена зависимость энергии активации от количества структурных единиц (т. е. молекул фталоцианинового лиганда) в молекуле.

Из рис. 9 и 10 видно, что при усложнении молекулярной структуры образцов наблюдается резкое падение удельного электрического сопротивления и уменьшение энергии, необходимой носителю заряда для перехода в возбужденное состояние. В работе [31] высказано предположение, что структуры на основе комплексов из бутилзамещенных трифталоцианинов эрбия (БТЭ-комплексы) могут обладать собственной проводимостью вследствие наличия многоцентровых связей, характеризующихся делокализацией π -электронов и проявлением коллективного электронного взаимодействия по системе сопряжения [31]. Делокализация электронов сопровождается выигрышем энергии, называемой «энергия сопряжения». Это приводит, в частности, к уменьшению энергетической щели между основным и низшим возбужденным состояниями π -электронов по мере увеличения числа сопряженных связей в молекуле.

Наличие трех органических лигандов, расположенных в разных плоскостях параллельно друг другу, позволяет сделать предположение, что в БТЭ-комплексах возможно наличие дальнего порядка и, как следствие, появление энергетических зон. В этом случае немалый вклад в проводимость БТЭ-комплексов должен давать ион комплексообразователя, чьи энергетические состояния могут образовывать аналог примесного состояния в запрещенной зоне полупроводника. Следовательно, можно высказать предположение, что сэндвичеобразные структуры органических полупроводников типа БТЭ-комплексов представляют собой новый тип органических полупроводников — координационный [31].

Особенности проводимости исследуемых образцов традиционно пытаются объяснить в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, т. е. когда проводимость обес-

печивается главным образом перескоками электронов между состояниями с разной энергией, причем дефицит энергии покрывается за счет энергии тепловых колебаний атомов. Применение именно этого подхода стало общепринятым вследствие того, что органические полупроводники по своей структуре ближе к неупорядоченным материалам, в которых применение зонной модели становится затруднительным.

Изменение молекулярной структуры приводит также к изменению и люминесцентных свойств фталоцианиновых комплексов [32]. Для проверки этого утверждения были проанализированы спектры ФЛ полупроводниковых структур на основе моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия. Как видно из результатов, представленных на рис. 11, молекула безметалльного фталоцианина имеет три максимума, расположенных на длинах волн 888, 760 и 708 нм, что соответствует энергиям 1,4, 1,6 и 1,75 эВ (см. рис. 11, кривая 2). Согласно работе [32], происхождение этих максимумов обусловлено электронными переходами внутри самой мо-

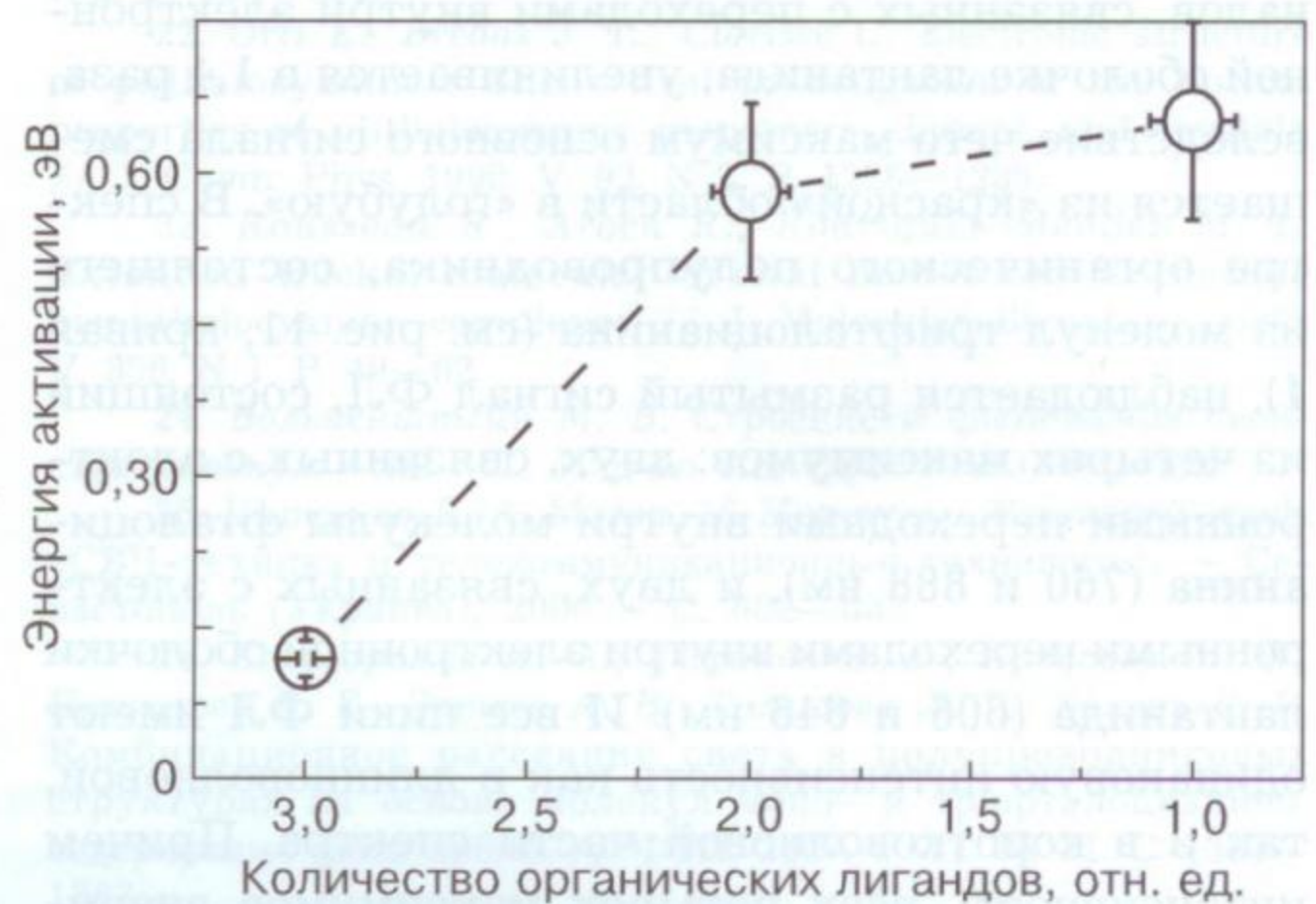


Рис. 10. Зависимость энергии активации носителей заряда от количества структурных единиц для фталоцианиновых комплексов

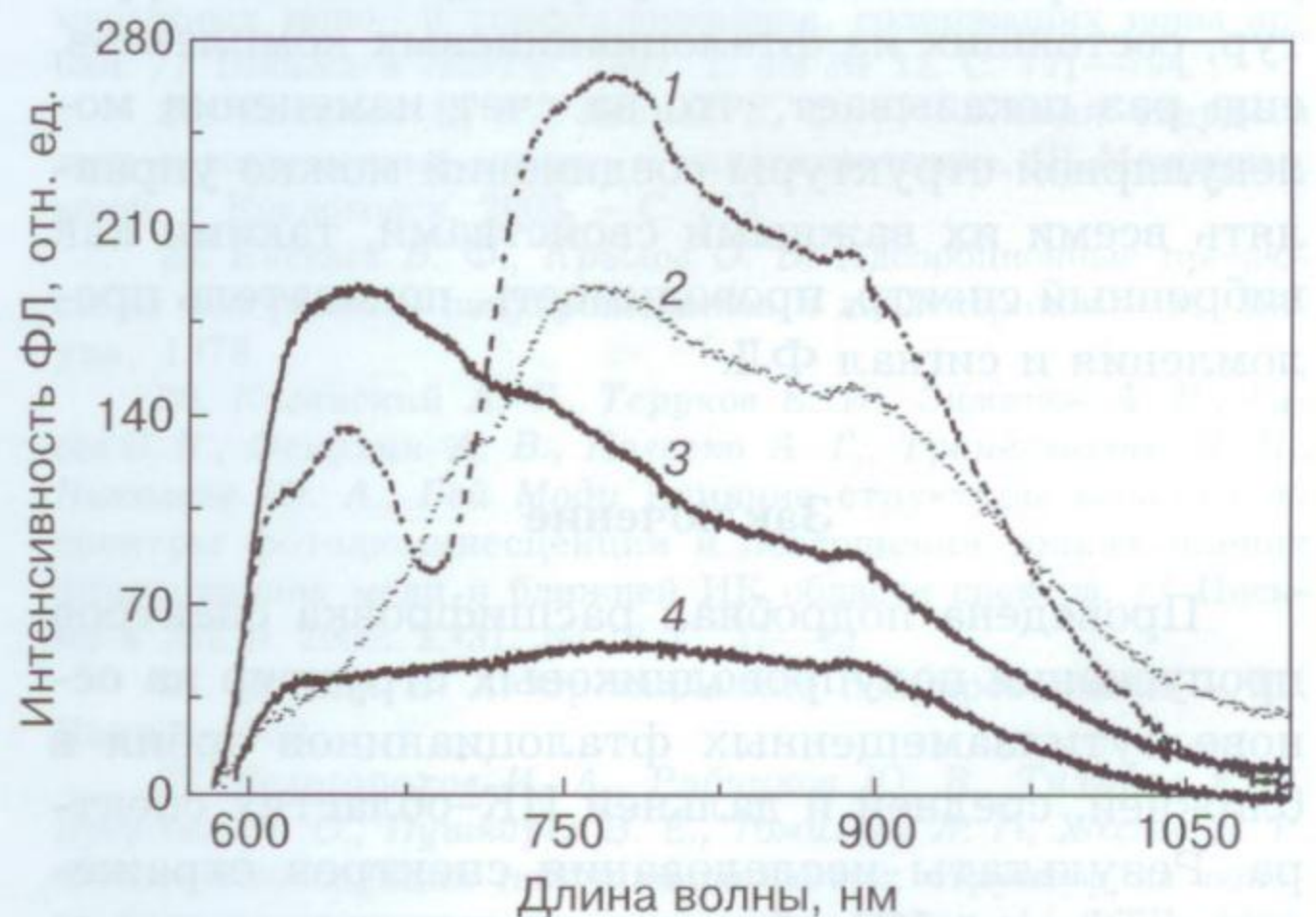


Рис. 11. Спектры ФЛ полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов эрбия: 1 — монофталоцианин эрбия; 2 — безметалльный монофталоцианин; 3 — бисфталоцианин эрбия; 4 — трифталоцианин эрбия

лекулы. Однако при добавлении в структуру органического комплекса ионов эрбия (см. рис. 11, кривая 1) в области 600—650 нм появляются дополнительные максимумы ФЛ, соответствующие электронным переходам внутри электронной оболочки лантанида. В частности, максимум на 646 нм (1,91 эВ) отвечает переходу в ионах лантанидов с уровня $4F_{9/2}$ [25], причем интенсивность сигнала ФЛ от иона эрбия ниже, чем от сигнала ФЛ, связанной с органическими лигандами. Сравнение кривых 1 и 2 (см. рис. 11) позволяет сделать заключение о том, что при добавлении иона лантанида в молекулярную структуру органического полупроводника максимум ФЛ, расположенный на 706 нм и связанный с электронным переходом внутри лиганда, не наблюдается в спектре, а интенсивность сигнала, связанного с экситонным состоянием [32], увеличивается в 1,4 раза. При переходе от моно- к бисфталоцианину наблюдается обратная картина: интенсивность сигналов ФЛ, связанных с электронными переходами внутри молекулы, уменьшается в 2 раза, а интенсивность сигналов, связанных с переходами внутри электронной оболочке лантанида, увеличивается в 1,4 раза, вследствие чего максимум основного сигнала смещается из «красной» области в «голубую». В спектре органического полупроводника, состоящего из молекул трифталоцианина (см. рис. 11, кривая 4), наблюдается размытый сигнал ФЛ, состоящий из четырех максимумов: двух, связанных с электронными переходами внутри молекулы фталоцианина (760 и 888 нм), и двух, связанных с электронными переходами внутри электронной оболочки лантанида (606 и 646 нм). И все пики ФЛ имеют одинаковую интенсивность как в длинноволновой, так и в коротковолновой части спектра. Причем интенсивность всех четырех максимумов значительно ниже, чем в спектрах ФЛ моно- и бисфталоцианина. Наблюдаемое различие в спектрах ФЛ органических полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов, еще раз показывает, что за счет изменения молекулярной структуры соединений можно управлять всеми их важными свойствами, такими как вибронный спектр, проводимость, показатель преломления и сигнал ФЛ.

Заключение

Проведена подробная расшифровка спектров пропускания полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов эрбия в ближней, средней и дальней ИК-областях спектра. Результаты исследования спектров отражения в средней ИК-области позволили определить значения показателей преломления для трех типов органических полупроводниковых структур на основе фталоцианинов эрбия. Установлено, что

при изменении структуры исследуемых комплексов происходит сдвиг спектральных линий, отвечающих основным структурным группам макромолекулы. Анализ спектральных зависимостей пропускания показал, что в диапазоне 1300—1500 мкм 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. Рассчитаны коэффициенты 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.

При анализе спектров КРС было выявлено присутствие четырех пиков в области больших рамановских сдвигов, причем эти спектральные особенности проявляются только в структурах типа трифталоцианина эрбия. В спектре монофталоцианина эрбия аналогичных полос обнаружено не было. Из анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что наблюдаемые четыре линии соответствуют слабым внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец.

Результаты исследований температурных зависимостей электропроводности позволили определить энергию активации носителей заряда. Показано, что с увеличением количества органических лигандов в молекулярной структуре энергия активации существенно уменьшается. Полученные значения энергии активации для бутилзамещенных моно-, бис- и трифталоцианина эрбия позволяют предположить, что в электропроводность образцов доминирующий вклад вносят энергетические состояния, возникшие в результате взаимодействия нескольких органических лигандов.

Исследования спектров ФЛ показали присутствие нескольких максимумов в «голубой» и «красной» областях спектра. Показано, что в области от 700 до 900 нм полупроводниковые комплексы фталоцианинов могут иметь три максимума ФЛ, расположенные на длинах волн 708, 760 и 888 нм, что соответствует энергиям 1,75, 1,6 и 1,4 эВ. Высокоэнергетичный пик ФЛ присутствует только в спектре безметалльного монофталоцианина. Внедрение иона лантанида в молекулярную структуру полупроводниковых комплексов приводит к возникновению максимумов ФЛ на 606 (2,04 эВ) и 660 нм (1,87 эВ), отвечающих электронным переходам в электронной оболочке иона лантанида. Кроме того, показано, что при усложнении молекулярной структуры наблюдается значительное

усиление сигнала ФЛ, связанное с переходами внутри оболочки лантанида (бисфталоцианин), а также уменьшение интенсивности всех четырех максимумов (трифталоцианин).

Наблюдаемое различие в спектрах пропускания, КРС, ФЛ, а также в проводимости органических полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов, доказывает тот факт, что, изменяя молекулярную структуру фталоцианиновых комплексов, можно управлять их физическими свойствами.

Библиографический список

1. Wood J. Viruses rise to the surface: Nanotechnology. // *Materials Today*. 2006. V. 9. N 4. P. 15.
2. Dobadalapur A. Organic and polymer transistors for electronics. // *Ibid*. 2006. V. 9. N 4. P. 24—30.
3. Balazs A. C. Modeling self-healing materials. // *Ibid*. 2007. V. 10. N 9. P. 18—23.
4. Buehler M. J., Ackbarov T. Fracture mechanics of protein materials. // *Ibid*. 2007. V. 10. N 9. P. 46—58.
5. Gould P. Polymers absorb hydrogen: Energy generation. // *Ibid*. 2006. V. 9. N 4. P. 18.
6. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. // Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. — М.: Мир, 1988. — 344 с.
7. Стукалов О. М., Мисевич А. В., Почтенный А. Е. Влияние толщины, состава, температуры и среды отжига на морфологию тонких сенсорных пленок на основе фталоцианина меди. // *Материалы конф. «БелСЗМ»*. — Гомель, 2000. — С. 69—74.
8. Cao L., Chen H.-Z., Zhu L., Zhang X.-B., Wang M. Optical absorption and structural studies of erbium biphthalocyanine sublimed films. // *Mater. Lett*. 2003. V. 57. P. 4309—4314.
9. Почтенный А. Е., Стукалов О. М., Бирюков А. Г., Гапонов С. В., Миронов В. Л., Волгунов Д. Г. Фотоиндуцированные локальные туннельные токи в тонких сенсорных пленках на основе фталоцианина меди. // *Материалы конф. «БелСЗМ»*. — Гомель, 2000. — С. 54—59.
10. Гутман Ф., Лайонс Л. // *Органические полупроводники*. — М.: Мир, 1970. — 696 с.
11. Топчиев А. В. // *Органические полупроводники*. — М.: АН СССР, 1963. — 320 с.
12. Pushkarev V. E., Breusova M. O., Shulishov E. V., Tomilov Yu. V. Selective synthesis and spectroscopic properties of alkylsubstituted lanthanide(III) mono-, di-, and triphthalocyanines. // *Russian Chem. Bull. Intern. Ed*. 2005. V. 54. N 9. P. 2087—2093.
13. Соколова Т. Н., Ломова Т. Н., Морозов В. В., Березин Б. Д. Комплексные соединения лантанидов с фталоцианином — «двойные сэндвичи». // *Коорд. Хим*. 1994. T. 20. № 8. С. 637—640.
14. Lu F., Yang Q., Cui J., Yan X. Infra-red and Raman spectroscopic study of tetra-substituted bis(phthalocyaninato) rare earth complexes peripherally substituted with tert-butyl derivatives. // *Spectrochimica Acta. Pt A*. 2006. V. 65. N 1. P. 221—228.
15. Белогорохов И. А., Тихонов Е. В., Бреусова М. О., Пушкарев В. Е., Томилова Л. Г., Хохлов Д. Р. Оптические свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов эрбия в ближней и средней инфракрасной области спектра. // *ФТП*. 2007. T. 41. № 10. С. 1221—1225.
16. Su W., Bao M., Jiang J. Infrared spectra of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: Part 12. The infrared characteristics of phthalocyanine in heteroleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes. // *Vibrational Spectroscopy*. 2005. V. 39. N 2. P. 186—190.
17. Bao M., Wang R., Rintoul L., Arnold D. P., Jiang J. Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: Part 14. The infrared and Raman characteristics of phthalocyanine in «pinwheel-like» homoleptic bis[1,8,15,22-tetrakis(3-pentyloxy)phthalocyaninato] rare earth(III) double-decker complexes // *Ibid*. 2006. V. 40. N 1. P. 47—54.
18. Зиминов А. В., Рами С. М., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Шаманин В. В., Юрпе Т. А. Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах металлофталоцианинов. // *ФТП*. 2006. T. 40. № 10. С. 1161—1166.
19. Lu F., Zhang L., Liu H., Yan X. Infrared spectroscopic characteristics of phthalocyanine in mixed [tetrakis(4-chlorophenyl)porphyrinato](phthalocyaninato) rare earth double-deckers. // *Vibrational Spectroscopy*. 2005. V. 39. N 2. P. 139—143.
20. Lu F., Cui J., Yan X. Infrared spectroscopic characteristics of octa-substituted bis(phthalocyaninato) rare earth complexes peripherally substituted with (4-methoxy)phenoxy derivatives // *Spectrochimica Acta. Pt A*. 2006. V. 63. N 3. P. 550—555.
21. Bao M., Bian Y., Rintoul L., Wang R., Arnold D. P., Ma C., Jiang J. Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes: (Part 10) The infrared and Raman characteristics of phthalocyanine in heteroleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes with decreased molecular symmetry // *Vibrational Spectroscopy*. 2004. V. 34. N 2. P. 283—291.
22. Orti E., Bredas J. L., Clarisse C. Electronic structure of phthalocyanines: Theoretical investigation of the optical properties of phthalocyanine monomers, dimers, and crystals. // *J. Chem. Phys*. 1990. V. 92. N 2. P. 1228—1235.
23. Rousseau R., Aroca R., Rodriguez-Mendez M. L. Extended Hückel molecular orbital model for lanthanide bisphthalocyanine complexes // *J. Molecular Structure*. 1995. V. 356. N 1. P. 49—62.
24. Волькенштейн М. В. Строение и физические свойства молекул. — М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1953. — С. 521.
25. Циркунов Д. А. *Матер. 16 Междунар. Крымской конф. «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»*. — Севастополь (Украина), 2006. — С. 682—683.
26. Белогорохов И. А., Тихонов Е. В., Бреусова М. О., Пушкарев В. Е., Зотеев А. В., Томилова Л. Г., Хохлов Д. Р. Комбинационное рассеяние света в полупроводниковых структурах на основе молекул моно- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия. // *ФТП*. 2007. T. 41. № 11. С. 1381—1383.
27. Белогорохов И. А., Мартышов М. Н., Тихонов Е. В., Бреусова М. О., Пушкарев В. Е., Форш П. А., Зотеев А. В., Томилова Л. Г., Хохлов Д. Р. Вибронные и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных моно- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия. // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. T. 85. № 12. С. 791—794.
28. Заканов В. Р., Леонов Е. С. // «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии». III Междунар. конф. — Кисловодск, 2003. — С. 212.
29. Киселев В. Ф., Крылов О. В. Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. — М.: Наука, 1978.
30. Казанский А. Г., Теруков Е. И., Зиминов А. В., Гусев О. В., Фенухин А. В., Колоско А. Г., Трапезникова И. Н., Николаев Ю. А., Бей Моду Влияние структуры молекул на спектры фотолюминесценции и поглощения тонких пленок фталоцианина меди в ближней ИК области спектра. // *Письма в ЖТФ*. 2005. T. 31. № 18. С. 37—43.
31. Каргин В. А. *Органические полупроводники*. — М.: Наука, 1968.
32. Белогорохов И. А., Рябчиков Ю. В., Тихонов Е. В., Бреусова М. О., Пушкарев В. Е., Томилова Л. Г., Хохлов Д. Р. Фотолюминесценция полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов эрбия. // *ФТП*. 2008. T. 42. № 3. С. 327—330.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 06-02-18555, 05-03-33202 и 07-02-01406).