

**ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

На правах рукописи

**Белогорохов Иван Александрович**

**Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на  
основе молекулярных комплексов фталоцианинов, содержащих ионы  
лантанидов в качестве комплексообразователя**

Специальность 01.04.10  
Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Чл.-корр. РАН, профессор,  
доктор физ.-мат. наук  
Д.Р. Хохлов

## Содержание

<b>Введение</b>	стр.5
<b>Глава 1. Обзор литературы</b>	стр.16
1.1. История открытия фталоцианинов	стр.16
1.2. Синтез и физико-химические свойства фталоцианинов	стр.17
1.2.1. Синтез безметального фталоцианина	стр.19
1.2.2. Синтез фталоцианинов редкоземельных элементов	стр.20
1.2.3. Синтез линейных полифталоцианинов	стр.23
1.3. Структурные особенности фталоцианиновых комплексов	стр.25
1.3.1. Основные методы формирования кристаллов фталоцианинов	стр.25
1.3.2. Основные типы упаковки молекул металлфталоцианинов	стр.26
1.3.3. Основные стадии роста кристаллической структуры кристаллов металлфталоцианинов	стр.27
1.4. Оптические свойства фталоцианинов	стр.35
1.4.1. Поглощение электромагнитного излучения в видимом и ИК- диапазоне спектра	стр.35
1.4.2. Фотолюминесценция фталоцианинов	стр.42
1.5. Электрические свойства фталоцианинов	стр.44
1.5.1. Полупроводниковые свойства фталоцианиновых структур	стр.44
1.5.2. Проводимость фталоцианиновых комплексов при адсорбции	стр.50
1.6. Прикладное применение полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов	стр.51
Выводы из обзора литературы и постановка задачи	стр.53
<b>Глава 2. Методика эксперимента</b>	стр.55
2.1. Приготовление образцов фталоцианиновых комплексов	стр.55
2.2. Методы исследования полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов	стр.57
2.3. Спектроскопия, её классификация и применение	стр.58
2.3.1. Предмет спектроскопии	стр.58
2.3.2. Измерение ИК- спектров	стр.63
2.3.3. Измерение спектров комбинационного рассеяния	стр.64
2.4. Измерение электропроводности фталоцианиновых комплексов	стр.65
2.4.1. Метод импедансной спектроскопии	стр.66
<b>Глава 3. Инфракрасная спектроскопия полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов</b>	стр.67
3.1. Спектры отражения полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в ближней ИК- области	стр.67
3.2. Спектры пропускания полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в средней ИК- области	стр.68
3.3. Спектры пропускания полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в ближней ИК- области	стр.74
3.4. Спектры комбинационного рассеяния полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов	стр.77

<b>Глава 4. Электрический транспорт в полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов</b>	стр.81
4.1. Исследование проводимости полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов	стр.81
4.2.Исследования частотных зависимостей проводимости полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов	стр.88
<b>Глава 5. Фотолюминесценция полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов</b>	стр.91
<b>Глава 6. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением плотности заряда</b>	стр. 98
6.1. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением плотности заряда	стр.98
6.2. Электрические свойства полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением плотности заряда	стр.109
<b>Глава 7. Теоретическое моделирование оптических свойств полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов</b>	стр.112
<b>Основные результаты и выводы</b>	стр.133
<b>Список используемой литературы</b>	стр.136

## Список часто используемых сокращений и обозначений

ЛТР – локальное термодинамическое равновесие

ИК– инфракрасный

УФ- – ультрафиолетовый

СВЧ – сверхвысокочастотный

АСМ – атомно-силовая микроскопия

РсМ – металлфталоцианин

НК – нанокристалл

НК-Si – нанокристалл кремния

НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь

LUMO – низшая незанятая молекулярная орбиталь

ОПЗ – объемный пространственный заряд

ОКГ – оптический квантовый генератор

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

КРС – комбинационное рассеяние света

XPS – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ФЛ – фотолюминесценция

ВАХ Вольт-амперные характеристики

## **Введение**

Органические материалы составляют основу всех живущих на планете организмов. Они обеспечивают в нашем организме необходимый для существования обмен веществ, контролируют функции всех органов, а также защищают нас от вредных внешних и внутренних воздействий. Не так давно человек научился управлять этим миром органических молекул, встраивая их в современные интегральные схемы и подчиняя макромолекулы новым законам микроэлектроники. Недавно было показано [1], что даже из молекул вирусов можно создавать интересные двумерные структуры для изготовления новых газовых сенсоров, преобразователей энергии и каталитических мембран. Современные разработки американских и европейских ученых позволили интегрировать полупроводниковые наноматериалы в биомедицину для создания искусственной костной ткани, нервной системы и кожного покрова [2–8]. А молекулярные структуры типа политиофена, пентацена, олиготиофена и фталоцианина нашли широкое применение в создании тонкопленочных транзисторов и газовых сенсоров [9,10]. Фталоцианиновые комплексы находят также широкое применение в области создания органических полупроводниковых приборов на основе эффекта поля [11–13].

Последние исследования в области органических материалов показали, что на основе искусственных органических молекул можно создать биологическую среду, в которой нанокристаллы заполняют возникающие микротрещины, а полимерные гели действуют как искусственная кожа, адаптируя новую среду к внешнему воздействию [14]. На основе таких систем высказывается идея о создании искусственных лейкоцитов [14].

Процессы деформации, происходящие в протеинах, дают возможность глубже проанализировать проблему возникновения и распространения деформаций в больших металлоконструкциях [15], а сложные полимерные молекулы могут составить основу для существенно нового поколения органических полупроводников – металлополимеров, которые могут быть

использованы во всех отраслях современной микроэлектроники и нанотехнологии [16]. Наравне со сложными белковыми молекулами важные свойства демонстрируют более простые и широко доступные соединения. Так, известные всем молекулы хлорофилла, входящие в состав растений, не только отвечают за процесс фотосинтеза, но и проявляют 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 фотосенсибилизационных задачах. Недостатком металлопорфиринов является их способность к деконволюции при значительном увеличении температуры. В связи с этим большую ценность приобретают соединения металлфталоцианинов, так как эти соединения обладают очень высокой термической и химической устойчивостью – на воздухе практически не разрушаются вплоть до температур 400–500°C, а в вакууме большинство фталоцианинов не разлагается до 900°C, они не взаимодействуют с сильными кислотами и сильными основаниями, а также обладают значительным оптическим поглощением в видимой области спектра.

Наиболее интересными объектами для исследования являются металлфталоцианиновые комплексы (PcM), содержащие атом эрбия в качестве комплексообразователя. Интерес к указанным объектам возник вследствие того, что атомы эрбия поглощают электромагнитное излучение на длине волны 1480 нм и излучают на длине волны около 1500 нм. Этот диапазон частот совпадает с максимумом пропускания оптоволоконных систем на основе двуокиси кремния.

В настоящий момент существуют также более сложные молекулярные комплексы на основе молекул фталоцианина, такие, в которых один ион комплексообразователя находится между плоскопараллельными молекулами органических лигандов. Наиболее яркими представителями таких молекул являются 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, также не представлено ни одной полуклассической модели, в рамках которой можно описать оптические и электрофизические процессы, происходящие в таких сложных органических полупроводниках, как бис- и трифталоцианиновые комплексы.

**Целью** данной работы являлось получение новой информации об электрических и оптических свойствах новых органических полупроводниковых структур, состоящих из сложных молекул фталоцианинов, легированных эрбием, европием и лютецием, содержащих в своей структуре от 65 до 200 атомов.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести детальную интерпретацию спектров пропускания и фотолюминесценции органических полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов, в видимом и ближнем ИК-диапазонах длин волн с целью выявления преимуществ исследуемых структур для создания новых элементов современной оптоэлектроники.
2. Провести исследование процессов электропроводности в полупроводниковых структурах, состоящих из фталоцианиновых комплексов на постоянном и переменном токе.
3. Создание полуклассической модели, описывающей физические свойства исследуемых полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов.

**Научная новизна** результатов, полученных в диссертации:

1. Разработана полуклассическая модель, позволяющая описать частотные зависимости мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов.
2. Установлены закономерности изменения экспериментальных оптических

спектров пропускания в области 400–1700 нм.

3. Найдены соотношения, позволяющие рассчитать значения статической диэлектрической проницаемости в полупроводниковых структурах, состоящих из фталоцианиновых комплексов.

4. Получены значения энергий активации для полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением плотности заряда.

5. Выявлена природа появления дополнительных мод колебаний в оптических спектрах среднего и ближнего ИК-диапазонов в полупроводниковых структурах моно-, бис- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия в качестве комплексообразователя.

6. Показано, что с усложнением молекулярной структуры исследуемых комплексов энергия активации проводимости уменьшается, при этом значение коэффициента поглощения в области 1498–1560 нм увеличивается, и в то же время наблюдается уменьшение сигнала фотолюминесценции в области 760–800 нм.

7. Получены спектральные зависимости фотолюминесценции видимого диапазона для полупроводниковых структур, состоящих из моно-, бис- и трифталоцианинов, содержащих ионы эрбия и лютеция в качестве комплексообразователей.

### **Научная и практическая значимость работы**

Научная значимость диссертации определяется тем, что полученные в настоящей работе результаты способствуют развитию фундаментальных знаний о физических свойствах органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов. Совокупность данных о полупроводниковых структурах, состоящих из фталоцианиновых комплексов, об электропроводности на постоянном и переменном токе, оптических свойствах в области ультрафиолета и в дальней инфракрасной области длин волн необходима для оптимизации параметров и разработки дизайна современных оптоэлектронных устройств. Результаты исследований



могут быть положены в основу разработки перспективных технологий получения органических полупроводниковых материалов с заданными свойствами для создания новых полупроводниковых транзисторов на основе полупроводниковых структур, состоящих из моно-, бис- и трифталоцианинов лантанидов.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. Показано, что во фталоцианиновых комплексах диссипация энергии излучения ближнего ИК– диапазона происходит вследствие внутрицентровых переходов в атоме эрбия и за счет переноса заряда в ближайших к центру молекулы фталоцианина атомах углерода.
2. 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.
3. В спектрах комбинационного рассеяния полупроводниковой структуры на основе бутилзамещенного трифталоцианина эрбия обнаружено присутствие четырех пиков в области больших рамановских сдвигов, связанных со слабыми внеплоскостными колебаниями фталоцианиновых колец.
4. Показано, что с увеличением количества органических лигандов в молекулярной структуре фталоцианиновых комплексов величина энергии активации электрической проводимости существенно уменьшается.
5. В спектрах фотолюминесценции неупорядоченных полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов обнаружены пики фотолюминесценции на длинах волн 888 нм (1.4 эВ), 760 нм (1.6 эВ) и 708 нм (1.75 эВ), связанные с электронными переходами внутри самих органических комплексов.
6. Установлено, что при изменении распределения зарядовой плотности в макромолекулах наблюдается изменение энергии вибронных состояний и на активационной зависимости сопротивления от температуры появляется второй участок с энергией активации 0.48 эВ.
7. В рамках теории дипольного квазистатического приближения получены

значения статической диэлектрической проницаемости для полупроводниковых структур на основе моно-, бис- и трифталоцианина эрбия.

**Личный вклад автора** в диссертационную работу заключается в постановке и обосновании задач исследования полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов эрбия, в подготовке и выборе образцов, в проведении расчетов и выполнении экспериментов по исследованию физико-химических свойств указанных полупроводников, в интерпретации полученных результатов.

Работы проводились в тесном взаимодействии с соавторами, которые не возражают против использования в диссертации совместно полученных результатов.

### **Апробация работы**

Результаты, вошедшие в диссертацию, опубликованы в 24-х работах, из которых 6 – статьи в научных журналах, входящих в перечень, утвержденный ВАК РФ (см. список публикаций) и 18 – тезисы докладов в материалах конференций. Апробация проходила на следующих конференциях: «XII Национальная конференция по росту кристаллов, НКРК-2006», Москва, 2006; «Восьмая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике», Санкт-Петербург, 2006; 2<sup>nd</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured materials, Alvor, Algarve, Portugal, 2007; International Conference «Functional materials», ICFM, Ukraine, Crimea, Partenit 2007; Межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007», Москва, 2007; VIII Российская конференция по физике полупроводников. «Полупроводники-2007», Екатеринбург, 2007; Четвертая Российская конференции с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе (Кремний 2007), Москва, 2007; 6-th Intern. Conf. On Porous Semiconductors – Science and Technology, Sa Coma-Mallorca, Spain, 2008; XIII Национальная

Конференция по Росту Кристаллов, Москва, 2008; 17<sup>th</sup> International Conference of the Israel Society for Quality, Jerusalem, Israel, 2008; Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-5, Russia, Moscow, 2008; Десятая Всероссийская Молодежная Конференция по Физике Полупроводников и Наноструктур, Полупроводниковой Опто- и Нанoeлектронике, Санкт-Петербург, 2008.

**Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:**

A1. И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Оптические свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов эрбия в ближней и средней ИК- областях спектра. ФТП 41 (10), 1221–1225 (2007).

A2. И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, А.В. Зотеев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Комбинационное рассеяние света в полупроводниковых структурах на основе молекул моно- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия. ФТП 41 (11), 1381–1383 (2007).

A3. 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. Вибронные и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных моно- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия. Письма в ЖЭТФ 85 (12), 791–794 (2007).

A4. И.А. Белогорохов, Ю.В. Рябчиков, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Фотолюминесценция полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов эрбия. ФТП 42 (3), 327–330 (2008).

A5. И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Особенности механизмов переноса носителей заряда в сформированных на поверхности кремния ансамблях полупроводниковых комплексов бутилзамещенного трифталоцианина, содержащих атомы эрбия. Известия ВУЗов. Материалы Электронной Техники 1, 71–74 (2008).

- A6. 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. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов, содержащих ионы эрбия. Известия ВУЗов. Материалы Электронной Техники 3, 23–33 (2008).
- A7. И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, В.Е. Пушкарев, М.О. Бреусова, Л.И. Рябова, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Оптические свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов, легированных атомами эрбия, в ближней, средней и дальней ИК- областях спектра, мат. конф. «XII Национальная конференция по росту кристаллов, НКРК-2006», 344 (2006).
- A8. И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, В.Е. Пушкарев, М.О. Бреусова, Л.И. Рябова, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Дисперсионные зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости в ансамблях органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов, легированных атомами эрбия, мат. конф. «XII Национальная конференция по росту кристаллов, НКРК-2006», 345 (2006).
- A9. Е.В. Тихонов, И.А. Белогорохов, В.Е. Пушкарев, М.О. Бреусова, Д.Р. Хохлов Л.Г. Томилова. Оптические свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых комплексов, легированных атомами эрбия, в ближней и средней ИК- областях спектра, мат. конф. «Восьмая всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике», 10 (2006).
- A10. I.A. Belogorokhov, E.V. Tikhonov, M.O. Breusova, V.E. Pushkarev, A.V. Zoteev, L.G. Tomilova, D.R. Khokhlov. «Raman scattering in organic semiconductors based on alkyl-substituted phtalocyanine complexes impregnated with erbium ions», 2<sup>nd</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured materials, 9-11 July 2007, Alvor, Algarve, Portugal. P. 160.
- A11. I.A. Belogorokhov, E.V. Tikhonov, M.O. Breusova, V.E. Pushkarev, L.G.

Tomilova, D.R. Khokhlov. «Absorption of electromagnetic radiation in the near and middle infrared regions in organic semiconductors based on alkyl -substituted phtalocyanine complexes of erbium», 2<sup>nd</sup> International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured materials, 9-11 July 2007, Alvor, Algarve, Portugal. P. 200.

A12. I.A. Belogorokhov, Yu. V. Ryabchikov, E.V. Tikhonov, M.O. Breusova, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, D.R. Khokhlov. «Photoluminescence of organic semiconductor structures contained phtalocyanine molecules doped with lanthanide ions». International Conference «Functional materials», ICFM 2007, Ukraine, Crimea, Partenit, p. 382.

A13. Тихонов Е.В., Белогорохов И.А., Мартышов М.Н., Бреусова М.О. «Вибронные и электрические свойства полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных моно- и трифталоцианина эрбия». Мат. межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007», МГУ, Москва, Россия, апрель 2007 г., с. 106–107.

A14. И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, М.О. Бреусова, В.Е. Пушкарев, А.В. Зотеев, Л.Г.Томилова, Д.Р. Хохлов. «Исследование вибронных свойств полупроводниковых структур на основе молекул бутилзамещенного моно-, бис-, и трифталоцианина эрбия». Тезисы докладов VIII Российской конференции по физике полупроводников. «Полупроводники-2007», Екатеринбург, 30 сентября – 5 октября, 2007, с. 332.

A15. 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 двухкомпонентных структурах на основе оксида кремния и органических комплексов моно- и трифталоцианина эрбия». Тезисы докладов Четвертой Российской конференции с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе (Кремний 2007). 3 июля – 6 июля 2007, «Московский институт стали и сплавов», с. 221.

A16. Белогорохов И.А., Тихонов Е.В., Бреусова М.О., Пушкарев В.Е., Томилова Л.Г., Хохлов Д.Р. «Оптические свойства фталоцианиновых комплексов эрбия, нанесенных на кремниевые подложки, в средней и дальней ИК - областях спектра». Тезисы докладов Четвертой Российской конференции с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе (Кремний 2007). 3 июля – 6 июля 2007, «Московский институт стали и сплавов», с. 222.

A17. I.A. Belogorokhov, Yu.V. Ryabchikov, E.V. Tikhonov, M.A. Dronov, M.O. Breusova, V.E. Pushkarev, L.G. Tomilova, D.R. Khokhlov. «The photoluminescence of semiconductor structures containing butyl-substituted phthalocyanine complexes». Extended Abstracts of the 6-th Intern. Conf. On Porous Semiconductors – Science and Technology, Sa Coma-Mallorca, Spain, 10–14.03.2008, 443–444.

A18. I.A. Belogorokhov, E.V. Tikhonov, M.A. Dronov, M.O. Breusova, V.E. Pushkarev, L.I. Belogorokhova, L.G. Tomilova, D.R. Khokhlov. «Vibronic properties of semiconductor structures containing charged bisphthalocyanine complexes, doped with lutetium». Extended Abstracts of the 6-th Intern. Conf. On Porous Semiconductors – Science and Technology, Sa Coma-Mallorca, Spain, 10–14.03.2008, 445–446.

A19. I.Belogorokhov, E.Tikhonov, M.Breusova, V.Pushkarev, L.Belogorokhova, L.Tomilova, D.Khokhlov. Structural features of semiconductor structures based on charged bisphthalocyanine and triphthalocyanine complexes, doped with lutetium, Mat. of the 17<sup>th</sup> International Conference of the Israel Society for Quality, Jerusalem, Israel, 2008, с. 160.

A20. И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Е.В. Тихонов, А.А. Добровольский, В.Е. Пушкарев, П.А. Форш, Г.Л. Пахомов, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов, Л.И. Рябова. Исследование механизмов проводимости в кристаллических и аморфных полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов. Мат. XIII Национальной Конференции по Росту Кристаллов,

Москва, 17–21 ноября, 2008, стр. 363.

A21. И.А. Белогорохов, Е.В. Тихонов, В.Е. Пушкарев, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. Диэлектрическая проницаемость и оптические свойства в ИК-диапазоне длин волн полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов. Мат. XIII Национальной Конференции по Росту Кристаллов, Москва, 17–21 ноября, 2008, стр. 364.

A22. Ivan A. Belogorokhov, Dmitry A. Mamichev, Victor E. Pushkarev, Andrei V. Zoteev, Larisa G. Tomilova, Dmitry R. Khokhlov. Vibronic properties of heteroleptic triple-decker lutetium phthalocyanine complexes. Abstracts of the Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-5, Russia, Moscow, July 6–11, 2008, p. 302.

A23. Ivan A. Belogorokhov, Mikhail N. Martyshov, Alexandr A. Dobrovolsky, Maria O. Breusova, Victor E. Pushkarev, Pavel A. Forsh, Georgy L. Pakhomov, Larisa G. Tomilova, Ludmila I. Ryabova, Dmitry R. Khokhlov. Conductivity of erbium phthalocyanine complexes in the AC and DC regimes. Abstracts of the Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, ICPP-5, Russia, Moscow, July 6–11, 2008, p. 303.

A24. Е. В. Тихонов, И. А. Белогорохов, В. Е. Пушкарев, Д. Р. Хохлов, Л. Г. Томилова. Исследование проводимости фталоцианиновых структур на постоянном и переменном токе. Тезисы докладов Десятой Всероссийской Молодежной Конференции по Физике Полупроводников и Наноструктур, Полупроводниковой Опто- и Нанoeлектронике, Санкт-Петербург, 1-5 декабря, 2008, стр. 12.

## Глава 1. Обзор Литературы

### 1.1. История открытия фталоцианинов

Первая публикация, в которой был описан фталоцианиновый комплекс, относится к 1907 году. При синтезе фталимида было получено темно-синее вещество, структуру которого в то время определить не сумели. Полученный продукт был охарактеризован как перспективный хромофор, но о нем надолго забыли. Трудно себе представить нашу жизнь без привычных плазменных дисплеев и CD-RW устройств хранения информации. Всего этого могло не быть, если бы в 1928 году химики шотландской фирмы "Scottish Dyes Ltd" при примерно одинаковых обстоятельствах не получили устойчивое к большинству реагентов синее вещество, в составе которого было железо. Интерес к объекту постепенно начал возрастать. В 1935 году концерн ICI пригласил английского химика Линстеда для определения структуры нового пигмента. Он обнаружил, что синтез пигмента всегда проходит через стадию образования фталодинитрила, а сам пигмент является его тетрамером, при этом он может и не содержать металл. Сейчас такие реакции называют темплатной сборкой (синтез на темплате). В данном случае она происходит таким образом: фталодинитрил в своей мезомерной форме начинает группироваться вокруг иона металла, что в дальнейшем приводит к образованию макроцикла (Рис. 1.1).

В настоящее время известно более 70 различных РСМ. Природа иона металла, находящегося в центре фталоцианинного кольца, оказывает значительное влияние на физико-химические свойства РСМ. Так, например, при замене иона металла в комплексе чрезвычайно сильно меняются окислительно-восстановительные свойства макроциклического кольца или природа фотохимического возбужденного состояния.



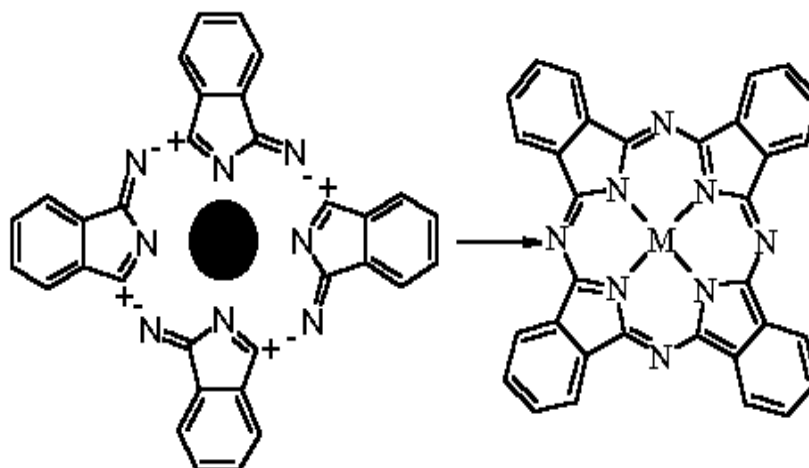


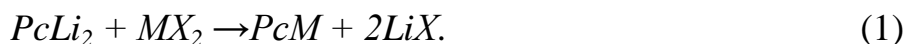
Рисунок 1.1. На атоме металла 4 молекулы фталодинитрила тетрамеризуются в чрезвычайно устойчивый к агрессивным реагентам плоский ароматический макроцикл.

## 1.2. Синтез и физико-химические свойства фталоцианинов

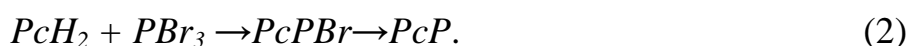
Алгоритмы синтеза фталоцианина, предложенные Р.П. Линтстедом в 1934 году, остаются актуальными и в настоящее время. Многие РСМ получают в одну стадию при реакции 1,2-дицианбензола (или его производных) с мелкодисперсным металлом. Эти экзотермические реакции проходят при температуре 250–300°C. Реагенты обычно нагревают в растворителях с высокой температурой кипения (трихлорбензол, хлорнафталин и т.д.). Мелкодисперсный металл можно заменить соответствующей солью, однако, дополнительные анионы при высокой температуре обычно приводят к побочным реакциям распада.

Использование хлоридных производных часто приводит к галогенированию ароматического ядра. В качестве исходных материалов вместо дицианбензола можно использовать производные изоиндола и бензамида. Большинство РСМ очищают многократной сублимацией в потоке азота при 400–500°C. При этом получают крупные игольчатые кристаллы. Общий выход синтеза РСМ изменяется от 20 до 90% в зависимости от используемого металла. Для получения РСМ с различными металлами можно использовать в качестве промежуточного вещества РСLi<sub>2</sub>. При комнатной

температуре  $PcLi_2$  реагирует с солью соответствующего металла, растворенной в абсолютных спиртах:



$PcLi_2$  получается с высоким выходом реакции при взаимодействии спиртового раствора 1,2-дициан бензола с двумя эквивалентными объемами амилата или пропанолата лития.  $PcLi_2$  является одним из немногих металлфталоцианинов, растворимых в холодных органических растворителях (в 100%- ном этаноле, амиловом спирте или ацетоне). Металлфталоцианины, получаемые при реакциях замещения, выделяются из раствора и легко отделяются от реакционной смеси. В 1988 году был синтезирован первый неметаллический фталоцианинный комплекс. Он получается из  $PcH_2$  по реакции замещения:



Сейчас наиболее интенсивно используется метод темплатного синтеза из производных фталевой кислоты: динитрила, фталимида, фталевого ангидрида, а также самой кислоты в присутствии катиона-комплексообразователя. Независимо от исходного вещества синтез всегда идет через стадию образования о-динитрила фталевой кислоты.

Заключительная стадия включает группирование вокруг иона металла биполярных ионов иминоизоиндоленина, которые затем замыкаются в цикл. Выход реакции контролировать сложно, но в большинстве случаев это показатель остается довольно высоким (70%). Реакция проходит в расплаве сухих реагентов спеканием или в высококипящем растворителе (нитробензол, о-дихлорбензол, трихлорбензол, этиленгликоль, хиолин) [17]. Структурные формулы входящих в реакцию фрагментов представлены на рисунках 1.2 и 1.3 [17, 18].

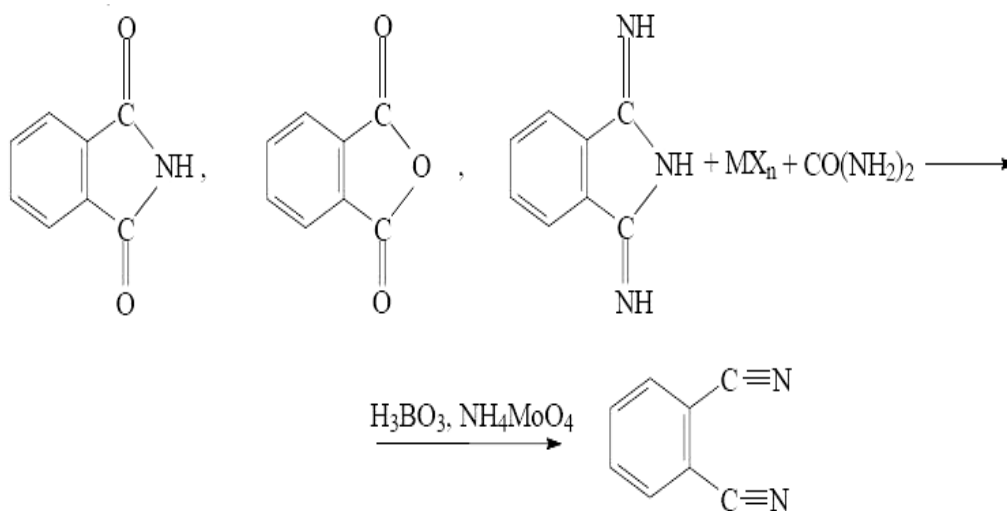


Рисунок 1.2. Схема синтеза биполярного иона из фталимида, фталевого ангидрида и дииминоизоиндолина.

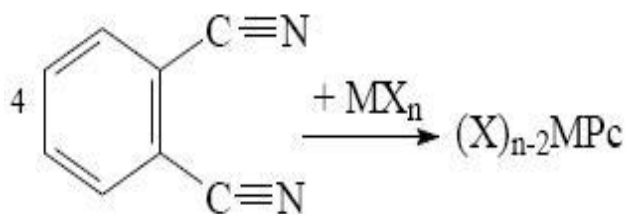


Рисунок 1.3. Схема синтеза металлфталоцианинов из биполярных ионов иминоизоиндолиена

### 1.2.1. Синтез безметалльного фталоцианина.

Свободный фталоцианин (безметалльный) обычно получают при обработке комплексов фталоцианина со щелочными и щелочно-земельными металлами минеральной кислотой. При этом  $\text{M}_2\text{Pc}$  и  $\text{H}_2\text{Pc}$  синтезируют кипячением фталонитрила с алкоголями металлов в спирте.  $\text{H}_2\text{Pc}$  получают кипячением  $\text{Na}_2\text{Pc}$  с  $\text{H}_2\text{O}$ . Также (безметалльный) фталоцианин возможно синтезировать нагреванием в инертном растворителе о-фталонитрила и подходящего катализатора, обработкой под давлением о-фталонитрила газообразным  $\text{H}_2$  в диоксане, либо нагреванием при  $250^\circ\text{C}$  в течение 3–5 часов о-фталонитрила в атмосфере аммиака [17].

С помощью метода синтеза из биполярных ионов иминоизоиндолиена с использованием в качестве комплексообразователей свободных металлов

можно получить фталоцианины кобальта, кадмия, цинка и меди. Если использовать в реакции соли, то можно синтезировать комплексы, содержащие 3d-металлы. С использованием оксидов CaO, PbO, OsO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub> – комплексы с соответствующими металлами; с использованием сульфатов PbSO<sub>4</sub>, BaSO<sub>4</sub> – PbPc, BaPc. Комплексы Mg, Sb, Fe, Co, Ni получены реакцией металлов с о-цианобензамидом [17].

Некоторые металлфталоцианины можно получить реакцией замещения Li в Li<sub>2</sub>Pc на другой металл (Cd, Zn, Mn, Pb, Co, Hg, Ag, лантаниды) в спиртовом растворе соответствующих солей металлов. При использовании в последней реакции гидролизующихся солей (AlCl<sub>3</sub>, SnCl<sub>2</sub>, ThCl<sub>4</sub>, BiCl<sub>3</sub>) конечным продуктом является свободный H<sub>2</sub>Pc.

### *1.2.2. Синтез фталоцианинов редкоземельных элементов.*

Комплексы редкоземельных элементов (Sc, Y, лантаниды от La до Lu) интересны тем, что в ходе синтеза можно получать структуры типа моно-, бис- и трифталоцианина, в которых ион комплексообразователя (метала) может вступать в соединение с одним или двумя органическими лигандами. В настоящее время известно три класса фталоцианиновых структур, различающихся по сложности своего молекулярного строения. Первый класс – монофталоцианины – представляет собой большую макромолекулу фталоцианина (Pc<sup>-</sup>), состоящую из 67 атомов, соединенную четырьмя координационными связями с ионом комплексообразователя (в роли которого выступают атомы или ионы металлов). Структурная схема таких молекул обозначается как 1:1, 2:1 [17–21]. Второй класс фталоцианиновых структур – бисфталоцианины – являются большой молекулой, в которой ион комплексообразователя находится точно посередине между двумя молекулами фталоцианина, расположенными параллельно друг другу. Обозначается такое образование как 1:2 или MPc<sub>2</sub> [22–24]. Третий класс молекул фталоцианина представлен молекулой трифталоцианина – самой

сложной, в состав которой входит 201 атом, и которая состоит из двух ионов комплексообразователя, расположенных между тремя молекулами фталоцианина, параллельных друг другу [25–27]. Структурная схема таких молекул обозначается как 2:3 или, как принято в стандартной номенклатуре,  $M_2Pc_3$ . Структура последних точно не установлена, обсуждаются в основном 2 варианта: ионный ассоциат  $[MPc]^+ [MPc_2]^-$  и ковалентный комплекс структуры "двойной сэндвич"  $PcMPcMPc$  [17].

Комплексы состава 1:1 получают реакцией  $Li_2Pc$  с  $\beta$ -дикетонатом лантанида в кипящем безводном органическом растворителе – метаноле, тетрагидрофуране и ацетоне (рис. 1.4). В зависимости от соотношения реагентов, природы  $\beta$ -дикетона и растворителя получают комплексы различного состава с соотношением металл – фталоцианин 1:1 или 2:1. Это – монофталоцианины металлов [17].

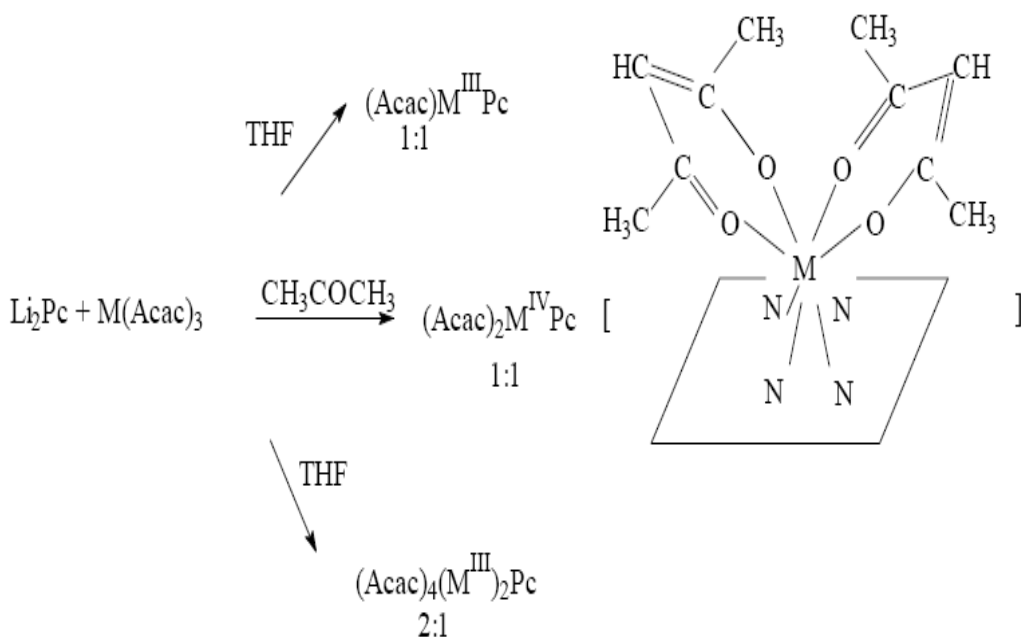


Рисунок 1.4. Схема синтеза металлфталоцианина из дилитийфталоцианина.

Комплексы состава 1:2. При сплавлении ацетатов лантанидов  $LaAc_3$  с о-фталонитрилом при  $280-290^\circ C$ , т. е. темплатным методом (рис. 1.5), получают смесь двух комплексов  $(Ac)LnPc$  и  $LnPc_2H$ , разделяемую на  $Al_2O_3$  колоночной хроматографией смесью бензол-метанол (1:2) [17].

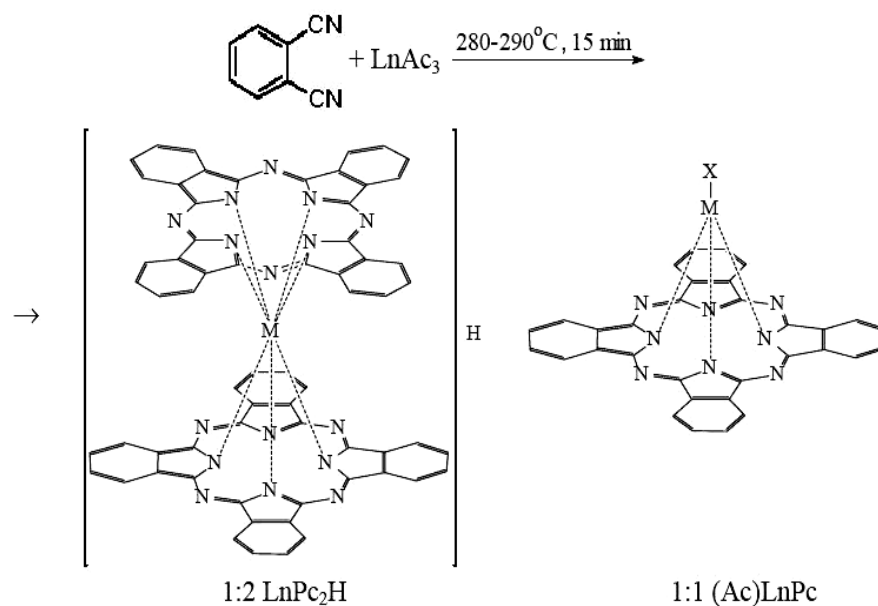


Рисунок 1.5. Схема синтеза лантанидфталоцианинов  $\text{LnPc}_2\text{H}$  и  $(\text{Ac})\text{LnPc}$

Комплексы состава 2:3. Их также получают темплатным методом, но строго соблюдая соотношение реагентов о-фталонитрил: соль редкоземельных элементов, равным 6:1, температуру  $290^\circ\text{C}$  и  $\tau \square = 60$  мин (рис. 1.6), В этом случае получают смесь  $\text{LnPc}_2\text{H}$  и  $\text{Ln}_2\text{Pc}_3$ , без монофталоцианинового комплекса. Смесь разделяют на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с использованием диметилформамиде [17].

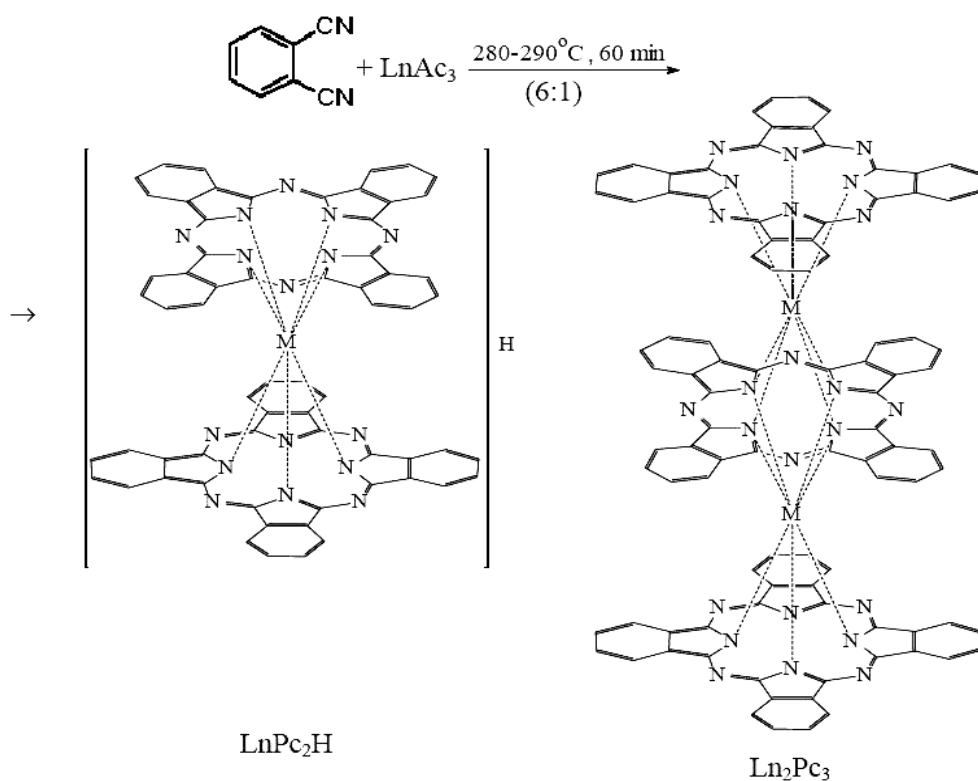


Рисунок 1.6. Схема синтеза лантанидфталоцианинов  $\text{LnPc}_2\text{H}$  и  $\text{Ln}_2\text{Pc}_3$

Комплексы, подобные длинным молекулярным цепям или полимерным фталоцианинам, представляют собой олигомеры со степенью полимеризации от 3 до 13 [28, 29].

### 1.2.3. Синтез линейных полифталоцианинов

Линейные полифталоцианины – поли(диметиндибензопорфиразины) (рис. 1.7) получают сплавлением диангидрида пиромеллитовой кислоты, ангидрида фталевой кислоты, соли металла, мочевины и катализатора ( $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ) при  $200^\circ\text{C}$ . Полимер отделяют от монофталоцианина растворением сплава в диметилформамиде в течение нескольких десятков часов и высаживанием в твердую фазу при разбавлении водой.

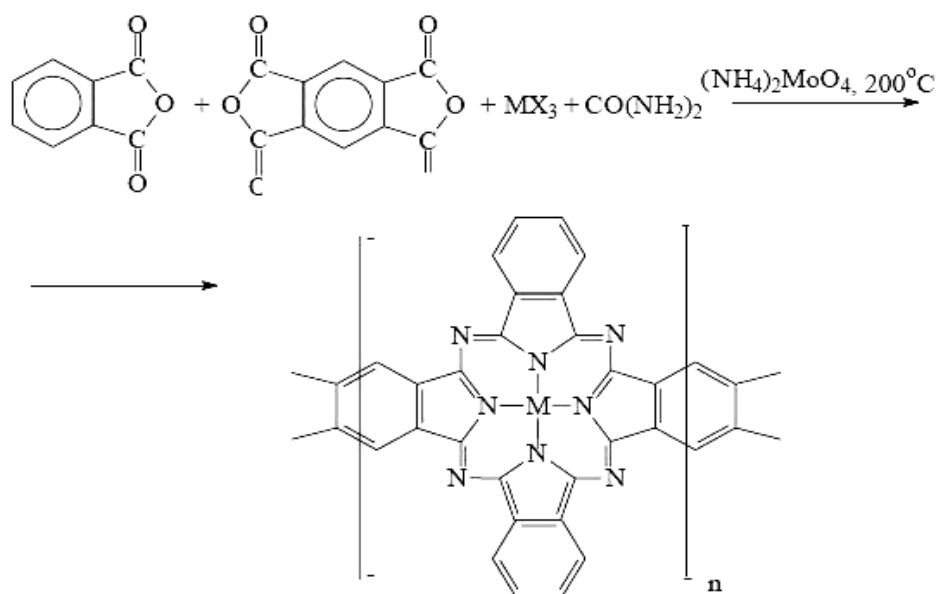


Рисунок 1.6. Схема синтеза линейных полифталоцианинов.

Кроме линейных фталоцианиновых ансамблей молекул группа полифталоцианинов также имеет в своей номенклатуре группу полифталоцианинов паркетного строения или плоскосетчатые фталоцианины. Получают подобные структуры двумя способами: первый способ – сплавление пиромеллитового диангидрида, соли металла, мочевины и катализатора ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ); второй способ – из тетрацианбензола и соли металла

в смеси этиленгликоль–формаид (1:1). Температура реакции должна составлять 200°C, время реакции 2 часа. Однако синтез свободных поли(диметиндибензопорфиразина) и поли(тетраметинпорфиразина) в литературе не описан [17].

Поли(диметиленфталоцианин) получают реакцией диангида 3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты дифенилметана, мочевины, безводной соли металла и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (катализатор) при 200°C в течение 6 часов (рис. 1.8).

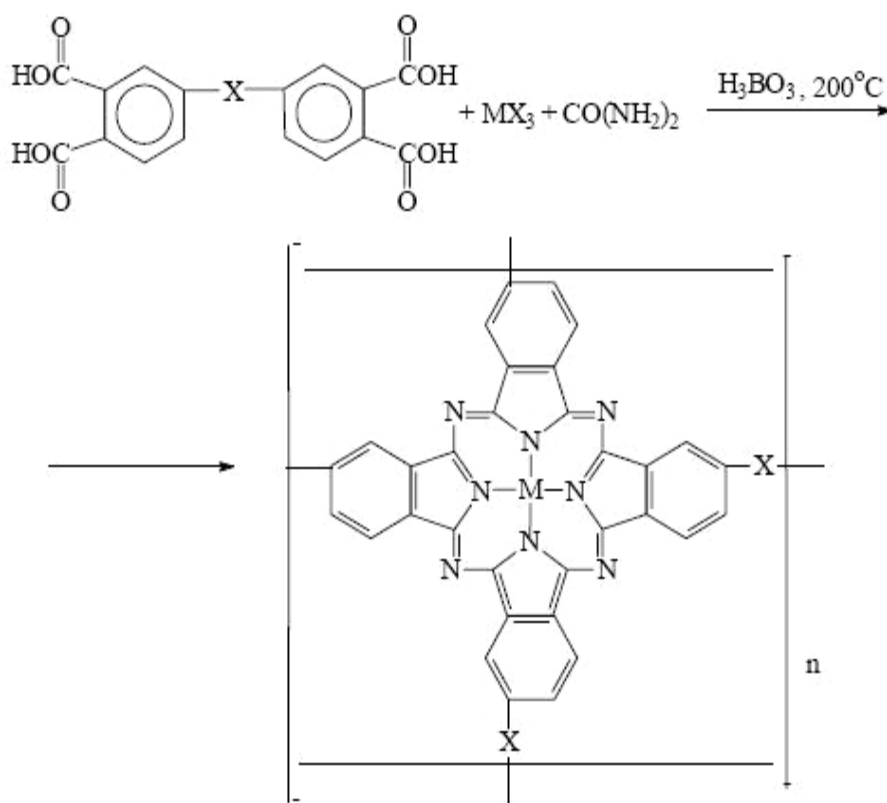


Рисунок 1.8. схема синтеза плоско-сетчатых полифталоцианинов с мостиковыми группами. Здесь X =  $-\text{CH}_2-$

Еще один из молекулярных ансамблей – полифталоцианины с цепью через атом металла получают поликонденсацией мономерных металлфталоцианинов  $(\text{OH})_2\text{SiPc}$  или  $(\text{OH})_2\text{GePc}$ .

Говоря о методах получения фталоцианиновых комплексов, также следует сказать о способах очистки получаемой смеси. Мономерные фталоцианины, такие как  $\text{MgPc}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Pc}$ ,  $\text{PbPc}$ ,  $\text{SnPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)\text{FePc}$ ,  $(\text{HSO}_4)\text{SnPc}$ ,  $\text{BePc}$ ,  $\text{GaPc}$ , очищают экстракцией примесей теплым ацетоном или бензолом



в аппарате Сокслета – приборе для извлечения веществ из смесей с помощью растворителей, принцип действия которого основан на различной растворимости компонентов смеси. Либо очистка может происходить термостатированием при температуре меньше  $300^{\circ}\text{C}$  в вакууме. Фталоцианины  $\text{CuPc}$ ,  $\text{PtPc}$ ,  $\text{PdPc}$ ,  $\text{ZnPc}$ ,  $\text{CoPc}$ ,  $\text{NiPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)\text{AlPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)\text{GaPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)\text{RhPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)_2\text{SnPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)_2\text{VPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)_2\text{OsPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)\text{RuPc}$ ,  $(\text{HSO}_4)\text{IrPc}$  после экстракции примесей в аппарате Сокслета дополнительно очищают либо переосаждением из концентрированной серной кислоты на лед, либо возгонкой в вакууме  $10^{-3}$  мм рт.ст. при  $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ . Способ очистки лантанидфталоцианинов выбирается с учетом структуры комплекса. Монофталоцианины лантанидов промывают на стеклянном фильтре водой и холодным ацетоном, сушат в вакууме при  $50^{\circ}\text{C}$ . Комплексы структуры "сэндвич"  $\text{MPc}_2\text{H}$  и "двойной сэндвич"  $\text{M}_2\text{Pc}_3$  очищают хроматографией на оксиде алюминия в диметилформамиде.

### **1.3. Структурные особенности фталоцианиновых комплексов**

#### *1.3.1. Основные методы формирования кристаллов фталоцианинов.*

Органические молекулы, такие как фталоцианин, связаны в ансамблях друг с другом относительно слабыми Ван-дер-Ваальсовыми (В-д-В) силами и формируют молекулярные кристаллы [30,31], чья структура определяется оптимизацией межмолекулярного взаимодействия. Взаимодействие первого молекулярного слоя с инертными подложками может возникнуть без дополнительных воздействий на молекулы [32,33]. После органического синтеза молекулы фталоцианина наносят на подложку, используя при этом различные методы, самыми распространенными из которых являются напыление из газовой фазы [34–37], высокотемпературное и плазменное напыление порошковых материалов [38–40] и метод нанесения тонких органических пленок Лэнгмюр-Блоджетт [41–46]. Для нанесения равномерного молекулярного слоя на кристаллическую подложку также применяется метод центрифугированного напыления или "Spin-coating". В

[35] говорится, что можно нанести равномерный слой молекул золь-гель методом. Авторы [47] сообщают, что также возможно нанесение упорядоченных слоев из молекул фталоцианина меди (CuPc) с помощью органического молекулярного лучевого напыления (organic molecular beam deposition–OMBD). Данный метод позволяет напылять органические молекулы на неpassивированные подложки полупроводников  $A^{III}B^V$ , несмотря на присутствие оборванных связей [47].

### 1.3.2. Основные типы упаковки молекул металлфталоцианинов

При напылении органических молекул на высокосимметричный пиролитический графит и слоистые материалы, такие как  $MoS_2$ , как правило, формируются упорядоченные тонкие пленки [31,48]. Всего известно три полиморфные формы этих веществ [49]. Их обозначают буквами  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\chi$  [49,50] (рис. 1.9).

В большинстве случаев крупные кристаллы PсМ имеют структуру  $\beta$  - типа [50]. Их можно получить с помощью сублимации в потоке азота при температуре  $400\div 500^\circ C$ . Эти кристаллы могут иметь игольчатую форму, могут достигать в длину  $1\cdot 10^{-2}m$  и иметь толщину  $1\cdot 10^{-4}m$  [49].

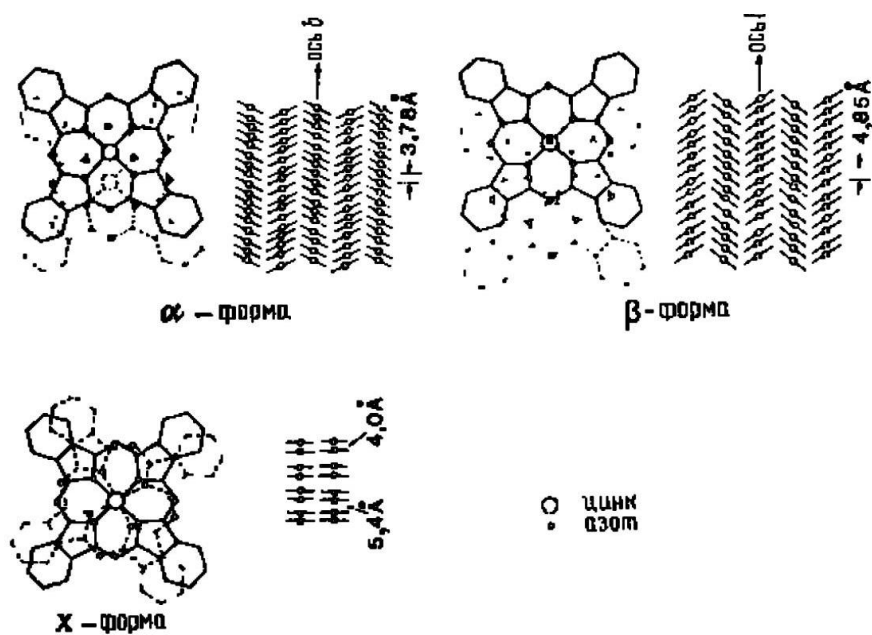


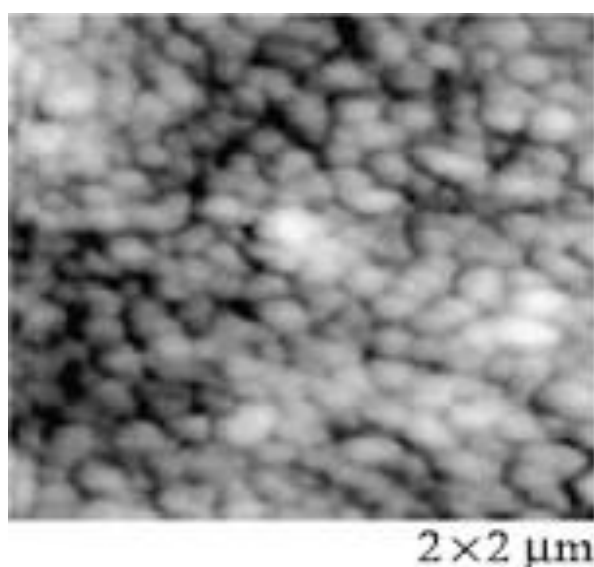
Рисунок 1.9. Схема трех основных типов упаковки молекул металлфталоцианинов.

Металлфталоцианины кристаллизуются с образованием базоцентрированной моноклинной решетки [49]. Плоскости (001) образуют поверхности с наибольшей площадью [49]. В то же время PсPt и PсCr образуют монокристаллы  $\alpha$ -формы [50]. При напылении в вакууме на подложку при комнатной температуре металлфталоцианины образуют поликристаллические пленки со структурой  $\alpha$ -типа [49–51]. При этом данные электронной микроскопии показывают, что молекулы фталоцианина формируют структуры с игловидной морфологией [50,51]. Модификация  $\alpha$ -формы возможна из  $\alpha$ -формы при размалывании структуры исходного материала [49]. Также известно, что нагревание подложки в процессе напыления кристаллов может приводить к изменению межплоскостного расстояния между напыленными молекулами, что, в свою очередь, ведет к изменению фазы от  $\alpha$ -формы к  $\beta$ -форме [52].

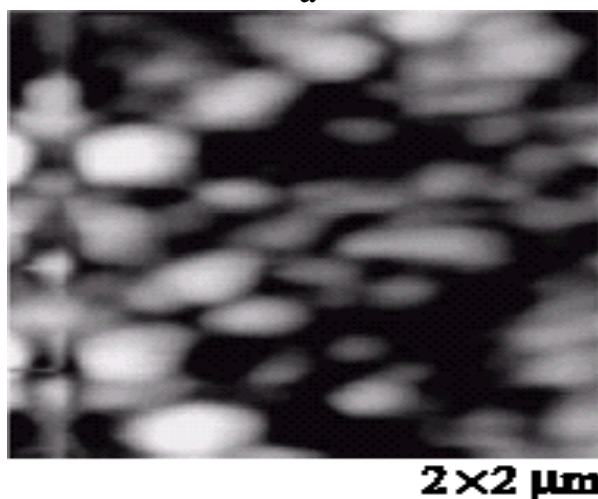
### *1.3.3. Основные стадии роста кристаллической структуры кристаллов металлфталоцианинов*

Согласно [53], толщина пленок в случае напыления из газовой фазы может достигать 50 нм, а размер кристаллитов составляет 150×100 нм. Кристаллиты образуют довольно плотную упаковку и имеют дальний порядок. АСМ изображение поверхности одной из пленок представлено на рисунке 1.10.

Следуя работе [51,53], при увеличении толщины напыляемых пленок размер кристаллитов также увеличивается, что приводит к тому, что структура теряет свой рельеф и становится менее четкой. Кристаллиты соединяются в структуру с относительно большой степенью упорядоченности [53]. По мере того как толщина пленки увеличивается до 150 нм, обнаруживается, что их размер увеличивается и внешний вид становится пористым.



a



b

Рисунок 1.10. АСМ снимки пленок бисфталоцианина эрбия, а – толщина 50 нм; b – толщина 250 нм.

При увеличении толщины пленки до 250 нм образуются кристаллиты размером 300–400 нм, которые сохраняют высокую степень упорядоченности, однако поверхность пленки слегка флуктуирует по сравнению с пленками, имеющими толщину 50 нм [53]. Наблюдения показывают, что относительно низкая температура сублимации и скорость испарения облегчают образование упорядоченных кристаллитов. При увеличении температуры наблюдается четкая морфология пленки [53]. Пленки бисфталоцианина эрбия с водородными периферийными заместителями формируют нитевидные кластеры, которые параллельны

подложке и могут иметь длину больше 1  $\mu\text{m}$ . Длина нитевидных кристаллитов растет с увеличением температуры подложки. Соседние кристаллиты начинают сплавляться друг с другом, и поверхность становится волнистой. Связки кластеров собираются более компактно по сравнению со слоями, приготовленными при температуре  $25^\circ\text{C}$  (рис. 1.10.a). По мере того, как толщина пленки достигает 250 нм, длинные нитевидные кластеры длиной до нескольких миллиметров образуются и упорядочиваются в связки, параллельные подложке [53]. Результат АСМ исследования (рис. 1.10.b) показывает, что высокая температура подложки облегчает образование кристаллических кластеров с цилиндрическим соединением [53]. Помимо этого, в пленках  $\text{H}_2\text{Pc}$  могут наблюдаться аномальные образования кристаллитов, связанные с процессами роста структуры на начальных этапах [51].

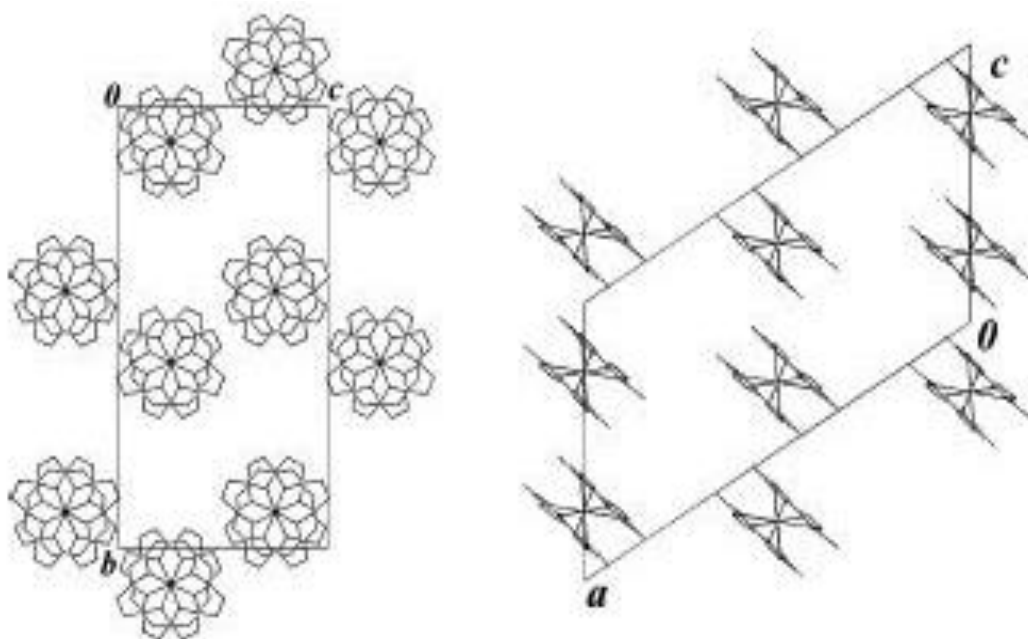


Рисунок 1.11. Схематическое изображение кристаллической структуры вдоль осей  $a$  и  $b$ .

В работе [54] показано, что в кристаллических полупроводниковых структурах из молекул  $[(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S})_8\text{Pc}]_2\text{Ln}$  фталоцианиновые комплексы образуют колонны с расположением молекул аналогичным «кирпичной кладке» (рис.1.11). Расстояние между молекулами в структуре может

изменяться от 31.629 Å для гадолиния до 31.563 Å у самария. Однако самое короткое расстояние между молекулами находится вдоль направления, где расположение молекул можно представить как близко расположенные колонны, в которых ионы лантанида образуют зигзагообразную цепь с расстоянием между металлами 11.515 – 11.503 Å а угол между тремя близко расположенными ионами лантанида 125.57–125.82°[54]. Также в [54] сообщается, что на свойства кристаллической структуры органического полупроводника, состоящего из молекул бисфталоцианина эрбия, существенное влияние может оказывать нагрев до температур вплоть до 270°C. В частности, в кристаллической структуре из свеженапыленных молекул могут присутствовать пустоты диаметром 10–20 нм. Нагрев выше 270°C улучшает кристаллическую структуру, делая её менее неоднородной, и убирает несовершенства в виде пустот.

Фталоцианиновые комплексы различных металлов можно также использовать для создания сложных композитных материалов. В работе [55] показано, что с помощью метода лазерного распыления возможно создание композитных структур на основе фталоцианина меди и полистирола. Причем существенных отличий в оптических свойствах у композитного материала и чистого фталоцианина меди не наблюдается. Морфология пленок толщиной 100 нм из композитного материала, отожженного при 200°C на воздухе, может состоять из беспорядочно расположенных игольчатых кристаллитов с поперечными размерами 50–80 нм и длиной 100–150 нм [55]. Имеются также данные о том, что отжиг композитной пленки при 200°C в вакууме приводит к образованию типичной для фталоцианиновых комплексов зеренной структуры [55]. Авторами [55] высказано предположение о том, что при отжиге композитных пленок нанокристаллиты CuPc выталкиваются на поверхность, и на воздухе при температурах отжига выше 200°C этот процесс сопровождается ростом игольчатых кристаллитов  $\alpha$ -фазы CuPc на поверхности полистирола, что является основной причиной заметного изменения электрофизических и газочувствительных свойств композитных

пленок.

В работе [56] есть данные о том, что при облучении светом пленок CuPc, нанесенных на медные подложки с помощью лазерного распыления, может наблюдаться фотоиндуцированный туннельный ток, что вызывает небольшую ступеньку в СТМ изображениях. Данное явление может возникать вследствие фотовозбуждения электронов и понижения эффективной высоты поверхностного потенциального барьера. В [56] также приводятся доказательства того, что наблюдаемый эффект происходит именно внутри пленки фталоцианина меди и не может сказываться тепловым расширением зонда или влиянием подложки.

Для установления типов структуры кристалла, как правило, используют рентгеноструктурный анализ. Однако детальное исследование углеродных структур, таких как фталоцианин, содержащих в своем составе ион металла (комплексообразователь) с помощью рентгеноструктурного анализа может усложняться ввиду того, что в рассеянии от молекул металлфталоцианинов доминантный вклад дает центральный атом металла вследствие разницы атомного веса [52].

В тоже время теоретическое описание структуры кристаллитов фталоцианинов может дать существенную информацию об их свойствах. Теоретическое описание сложных кристаллических структур, составленных из молекул фталоцианиновых комплексов, можно провести, детально рассмотрев силы, действующие между молекулами фталоцианина на неорганической подложке.

В случае сильного взаимодействия подложка–адсорбат общий вид молекулярных слоев отображает результаты конкуренции двух механизмов: понижения энергии за счет процесса напыления и флуктуаций свободной энергии, ассоциируемых с различной модификацией верхнего слоя подложки при отклонении от чистой поверхности, что может требоваться для достижения ровного покрытия [57]. Упорядоченное нанесение органических молекул на неорганический полупроводник является редко достигаемым

явлением, в основном, из-за наличия различных оборванных связей на поверхности полупроводника [57]. Согласно данным [58], упорядоченные органические пленки можно получить только в том случае, если на поверхности полупроводника все оборванные связи являются химически пассивированными подходящими молекулами, такими как H–Si(001) [59], Se–GaAs(100) [60], и Se–GaAs(111) [57]. Например, для нанесения CuPc образуют  $(\sqrt{10} \times \sqrt{10})R18,4^\circ$  структуру на поверхности InSb(100) и InAs(100) и  $(\sqrt{12} \times \sqrt{12})R30^\circ$  на поверхности InSb(111), и это соответствует соразмерному квадратичному элементу решетки [47,57]. Комплексы  $F_{16}CuPc$  могут формировать устойчивую структуру на подложках Cu(111) Ag(111) [61]. Образование фталоцианинами структур с такими же параметрами решетки, как и у исходной подложки, возможно, поскольку размер кристаллической решетки подложки намного меньше, чем размеры двумерной структуры верхнего молекулярного слоя [57]. На свойства молекулярного слоя, нанесенного на подложку, могут оказывать значительное влияние дефекты в структуре исходной подложки. Так, при напылении  $H_2Pc$  на InSb(111) вследствие неоднородности подложки по стехиометрии слой фталоцианина может состоять из нескольких макрообластей, в которых напыленные молекулы фталоцианина по-разному ориентированы относительно подложки. [57].

Рассмотрение подобных упорядоченных структур показывает, что взаимодействие молекула-подложка должно быть достаточно слабым для того, чтобы обеспечить продольную диффузию молекул CuPc поперек подложки [57]. Из энергетических оценок можно предположить, что структура поверхности органических молекул связана с энергетическим балансом слабых В-д-В межмолекулярных взаимодействий в верхнем слое и взаимодействия между верхним слоем и подложкой [55,57]. Исходя из этого были предприняты также попытки определения структуры поверхности и конфигурации органических молекул с помощью вычисления потенциальной энергии (potential energy – PE) всей системы [61, 57], для чего сначала



рассматривается расположение молекул в кристалле, а затем проводятся вычисления В-д-В взаимодействия (рис. 1.12 и рис. 1.13).

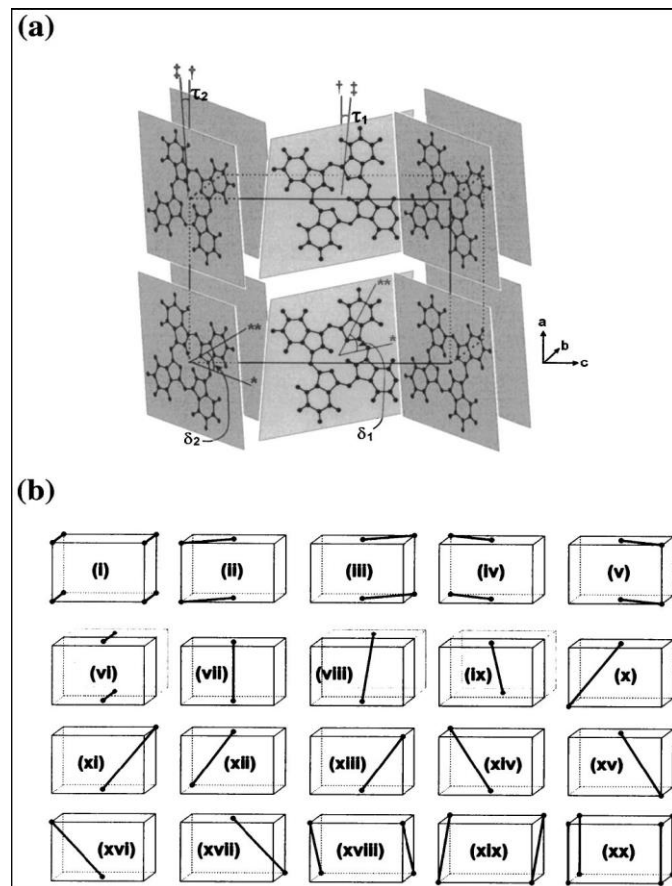


Рисунок 1.12. Структурная модель (а) и возможные молекулярные пары (b) для  $\alpha$ -формы  $H_2Pc$ .  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – углы между нормалью к плоскости подложки (b-c-плоскость) и осью молекулы. Данные взяты из работы [62].

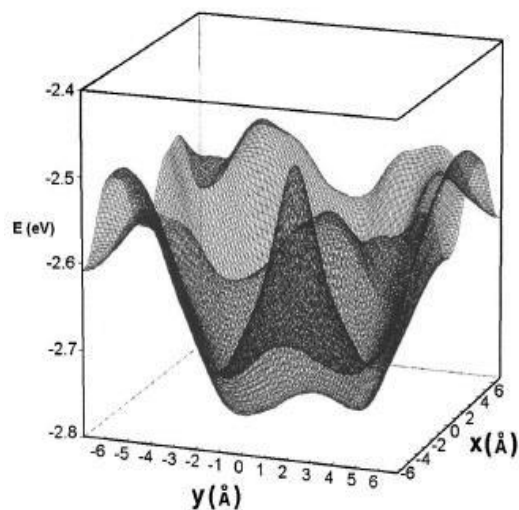


Рисунок 1.13. Энергетическая поверхность межмолекулярного взаимодействия для молекул  $H_2Pc$  как функция межплоскостного расстояния. Данные взяты из работы [62].

Из энергетических оценок следует, что поверхностная структура тонкой пленки из органических молекул отражает тонкий баланс между энергией внутри слоев, связанной с взаимодействием в верхнем слое ( $E_{\text{внутр}}$ ) и энергией взаимодействия верхний слой – подложка ( $E_{\text{внешн}}$ ). Форресту и Жангу [58] удалось посчитать потенциальную энергию В-д-В взаимодействия в структурах типа перилен-3,4,9,10-тетракарбоциелический диангидрид, нанесенных на графитовую подложку, и доказать, что структурные параметры, полученные из расчетов, совпадают с данными, полученными из исследований сканирующей туннельной микроскопии и из анализа дифракции быстрых электронов. Более того, молекулярное распределение молекул фталоцианина меди ( $\text{CuPc}$ ) на пассивированной водородом поверхности кремния  $\text{Si}(001)$  было также определено из расчета В-д-В взаимодействий. Проведенное сопоставление результатов расчетов с данными атомно-силовой микроскопии показало их хорошее соответствие [61,63]. Намного сложнее предсказывать структурные особенности органических молекул, нанесенных на неорганические подложки, так как силовой параметр взаимодействия подложка-молекула не известен. Однако в большинстве работ, посвященных упорядоченным структурам из органических молекул, нанесенных на неорганическую подложку, докладывают о соразмерном напылении, предполагая, что постоянная упругого взаимодействия является весьма большой вокруг минимумов потенциальной энергии и что разрыв, связанный с искажением внутри объемного молекулярного слоя, может быть компенсирован. Для соразмерных структур молекулы верхнего слоя все расположены на эквивалентных участках подложки. Однако, в случае если органические молекулы, напыленные на подложку из полупроводника, слишком большие, формирование нескольких соразмерных структур с одинаковыми элементарными ячейками объема возможно, так как размер решетки подложек обычно намного меньше, чем размер ячейки единицы молекулярного слоя. Структура соразмерного слоя определяется на основе

учета межмолекулярной энергии взаимодействия, так как все молекулы в слое расположены на симметрично эквивалентных участках подложки [63].

В работе [63] представлены результаты расчета энергии межмолекулярного взаимодействия в слоях напыленных молекул монофталоцианина меди ( $\text{CuPc}$ ) и безметалльного монофталоцианина ( $\text{H}_2\text{Pc}$ ), в которых авторы использовали потенциал Леннарда–Джонса для описания В-д-В взаимодействия для всех возможных несвязанных пар атомов. Аналогичные расчеты были проведены и для молекул монофталоцианина, адсорбированного на поверхности фуллерена при разных температурах [59,64], что позволило получить карту перемещения молекул фталоцианина по поверхности фуллерена при изменении температуры [64].

## **1.4. Оптические свойства фталоцианинов**

### *1.4.1. Поглощение электромагнитного излучения в видимом ИК-диапазоне.*

В спектрах поглощения металлфталоцианинов имеются две очень интенсивные полосы в области 300–400 нм (полоса  $S_0$ ) и в области 650–700 нм (полоса  $Q$ ) (Рис. 1.14) [53, 65–67]. Причем форма и положение пиков в спектрах поглощения может изменяться в зависимости от состава периферийных и центральных заместителей, а также от свойств самих структур.

В работе Россо, Арока и Родригес-Мендеса [68] предлагается теоретическая модель описания оптических спектров в ближней ИК- области длин волн на основе гамильтониана Хюккеля, в котором учитывается поправка, связанная с наличием пограничных комплексов [68].

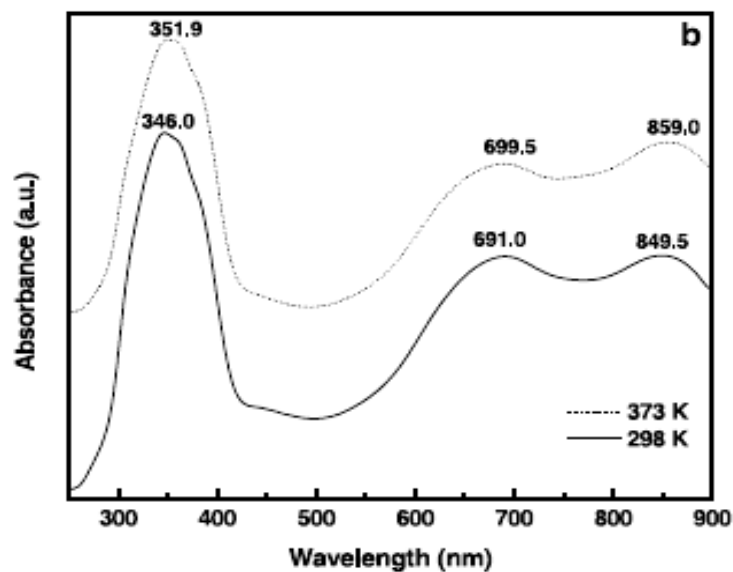


Рисунок 1.14. Спектр поглощения металлфталоцианина в видимом диапазоне.

На рис. 1.15 показана симметрия орбиталей, необходимая для образования комплекса между ионом переходного металла и фталоцианиновым макроциклом.

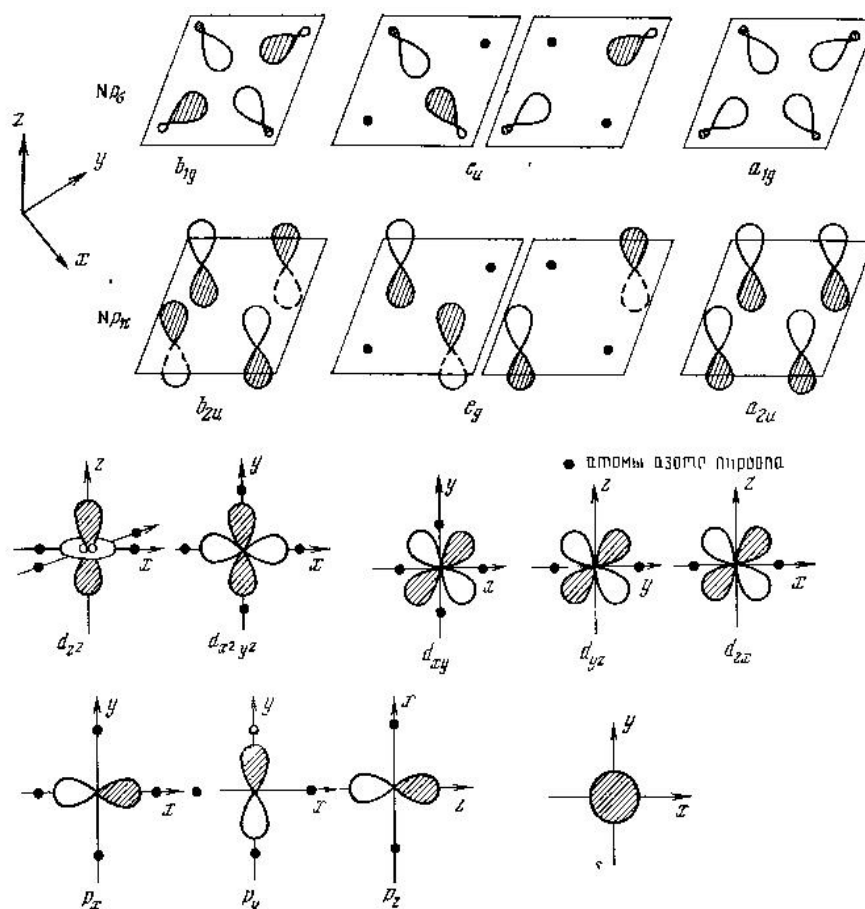


Рисунок 1.15. Структура орбиталей в атомах макроцикла.

$\sigma$ -орбитали пар ионов азота направлены к центру кольца, в то время как центральный атом металла должен образовывать  $\sigma$ -орбитали в плоскости кольца. Взаимодействие орбиталей металла с орбиталями  $p_\pi$  азота приводит к перекрыванию в направлениях, перпендикулярных плоскости кольца [49].

Нижняя незаполненная орбиталь бисфталоцианина лантана (LUMO) имеет  $e_g$  симметрию и представляет собой  $\pi^*$  орбиталь, электронная плотность которой сосредоточена в центре кольца. Верхняя заполненная орбиталь (НОМО) является  $\pi$  орбиталью, не образующей химических связей. Электронная плотность в НОМО состоянии сосредоточена на ближайших к центру атомах углерода [49,68]. Вторая заполненная орбиталь (SOMO) имеет  $b_{2g}$  симметрию и представляет собой комбинацию четырех одиночных парных орбиталей.

Макроскопический лиганд служит донором электронов для металла через  $\sigma$ -орбитали. Но  $\pi$ -орбитали лиганда могут быть как  $\pi$ -донорами, так и  $\pi$ -акцепторами. Наряду с орбиталями пиррольного азота, которые определяют координацию центрального атома металла,  $\pi$ -орбитали лиганда образуют связанную систему. При общей симметрии  $D_{4h}$  молекулярные орбитали характеризуются симметрией  $a_{2u}, a_{1u}, e_g, b_{2u}, b_{1u}$ .

Как уже отмечалось, в спектрах поглощения металлфталоцианинов присутствуют интенсивные полосы. Из-за высоких коэффициентов поглощения ( $\alpha_a$ ) пленки толщиной 30 Å уже видны невооруженным глазом. В случае  $RcN_2$  пик вблизи 700 нм расщепляется на два. Это означает, что молекула  $RcN_2$  имеет более низкую симметрию, чем металлфталоцианины. Более низкая симметрия обуславливает снятие вырождения полос возле 700 нм. Кроме того, спектры большинства  $RcM$  имеют три другие полосы поглощения в УФ-области. Их обозначают символами N ( $36400 \text{ см}^{-1}$ , 275 нм), L ( $40800 \text{ см}^{-1}$ , 245 нм) и C ( $47600 \text{ см}^{-1}$ , 210 нм). Полоса N наиболее чувствительна к замене центрального атома металла [49,69].

Кроме сложных методов квантовой химии для объяснения оптических свойств  $RcM$  было создано несколько моделей. Простейшая из них основана

на представлении об электронном газе. Предполагается, что  $\pi$ -электроны могут свободно перемещаться по замкнутому кольцу макроцикла. Разница в энергиях между высшим занятым состоянием и низшим пустым состоянием определяется как:

$$\Delta E = (8mc/h)((l_{cp}^2 / N_{\pi}) + 1) \quad (3)$$

где  $c$  – скорость света,  $l_{cp}$  – длина окружности,  $N_{\pi}$  – число участвующих  $\pi$ -электронов.

В предложенной в работе [68] модели для описания электронной структуры бисфталоцианиновых комплексов вводятся три геометрических параметра: расстояние между плоскостями, содержащими по 4 пиррольных атома азота, угол между двумя плоскостями, в которых лежат фталоцианиновые кольца. Третий параметр связан с отклонением фталоцианинового кольца от плоскости: угол (относительно центра кольца) между направлением, в котором в действительности находится атом и направлением, в котором он находился бы, если бы кольцо было идеально плоским.

Для фталоцианиновых комплексов были проведены расчеты *ab-initio*, расчеты по расширенному методу Хюккеля, в котором для описания оптических спектров в ближней ИК- области учитывается поправка, связанная с наличием пограничных комплексов, а также по методу Паризера-Парра-Попла (ППП) [49]. Различные приближения дают несколько различающиеся результаты по упорядочению орбиталей и по доле  $d$ -электронов в высших занятых орбиталях. Для металлфталоцианинов были проведены только расчеты по расширенному методу Хюккеля и по методу ППП. На рис. 1.16 приведены результаты, полученные расширенным методом Хюккеля для  $PcNi$  и  $PcCo$ .

Низколежащие уровни  $Np_{\sigma}$  с симметрией  $b_{2g}$ ,  $e_u$ ,  $a_{1g}$  и  $b_{1g}$ , соответствующие мостиковым атомам азота, обусловленные  $\pi$ -орбиталями

макроцикла и  $\sigma$ -орбиталями, которые соответствуют взаимодействию внутренних атомов азота с центральным ионом металла. В комплексах  $PcNi$  и

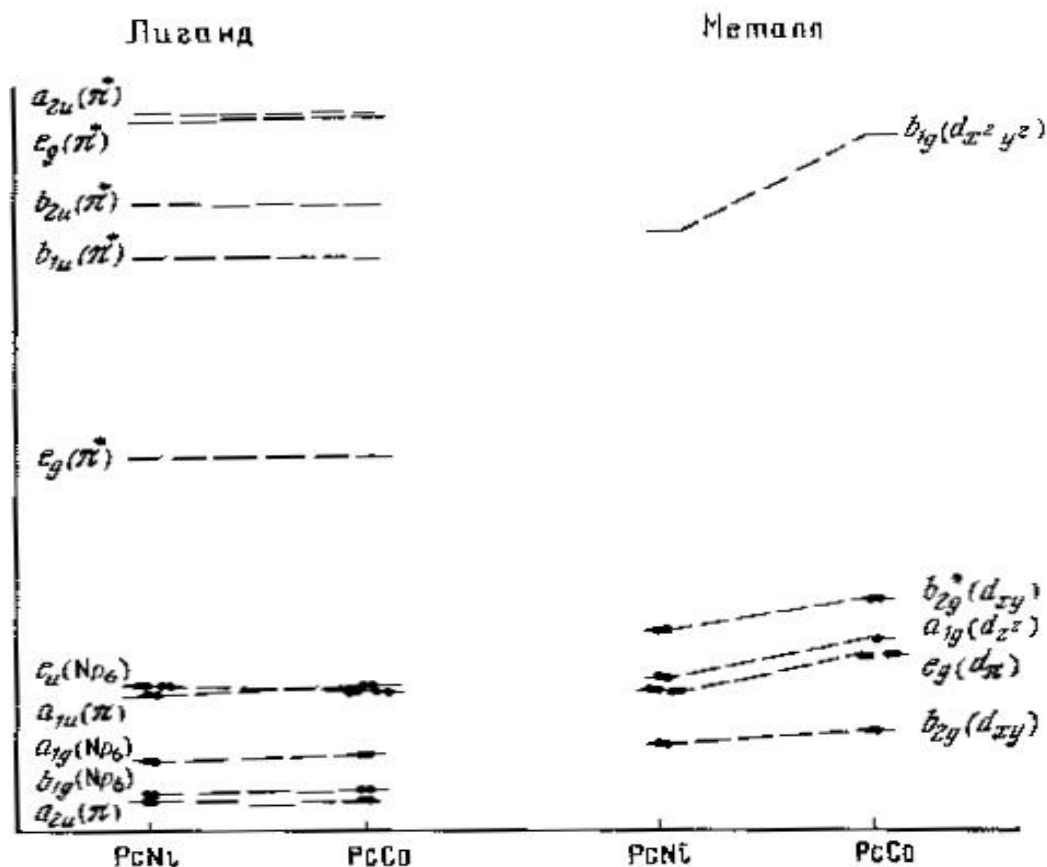


Рисунок 1.16. Уровни энергии, рассчитанные по методу Хюккеля

$PcCo$  орбитали  $d_{xy}$  металла комбинируются с орбиталями  $b_{2g}(Np_{\sigma})$  мостиковых атомов азота и дают состояния  $b_{2g}^*(d_{xy})$  и  $b_{2g}(d_{xy})$ . Обе основные полосы поглощения металлфталоцианинов соответствуют  $\pi$ - $\pi^*$  переходам: полоса Q соответствует переходу с  $a_{1u}$  на  $e_g$ , а полоса Core – переходу с  $a_{2u}$  на  $e_g$ .

Результаты расчетов по расширенному методу Хюккеля и методу ППП позволяют одинаково интерпретировать природу переходов. Однако только расчеты по методу ППП дают хорошее количественное согласие с экспериментальными данными. Метод Хюккеля позволяет лишь правильно предсказать взаимное расположение низколежащих переходов и удовлетворительно описывает переходы с участием  $n$ - и  $d$ -орбиталей.

Модели, основанные на представлениях о молекулярных орбиталях, лучше описывают ситуацию [49].

В материалах PcMg и PcZn полоса Q при 660 нм соответствует относительно чистому переходу  $a_{1u}(\pi) \rightarrow e_g(\pi^*)$ . Однако высшие занятые орбитали  $Np_\sigma$  мостиковых атомов азота также должны давать переход  $e_u(Np_\sigma) \rightarrow e_g(\pi^*)$  примерно в той же области спектра. Такие полосы возбуждения наблюдались в матрицах Шпольского примерно на  $1600 \text{ см}^{-1}$  выше Q-полосы. Материал PcNi обладает необычными полосами поглощения в ближней УФ-области. Эти полосы, по-видимому, объясняются переходами  $d \rightarrow \pi^*$ . Такой выход согласуется с моделью, которая связывает окислительно-восстановительные потенциалы комплексов с наблюдаемыми полосами поглощения, обусловленными переносом заряда [49].

Существенные изменения спектров происходят при переходе от раствора к твердому состоянию. Относительно узкая полоса Q переходит в широкий пик с более или менее выраженным расщеплением [49]. В соответствии с теорией Давыдова степень расщепления характеризует энергию взаимодействия между молекулами, которые находятся в позициях с различной симметрией [49]. При этом полоса поглощения разделяется на несколько компонент. Число компонент совпадает с числом молекул, находящихся в трансляционно неэквивалентных позициях в элементарной ячейке. Величина давидовского расщепления изменяется от  $1350 \text{ см}^{-1}$  для PcH<sub>2</sub> до  $2230 \text{ см}^{-1}$  для PcZn [49]. Существует корреляция между склонностью центрального иона металла к выходу из плоскости фталоцианина и величиной давидовского расщепления [49], которое наблюдалось на полосах Q и В (полоса Core), но не наблюдалось на полосе JV, соответствующей более высоким энергиям [49]. Переход кристаллов из а-формы в А-форму также приводит к большим изменениям спектров поглощения [49].



Расчеты по расширенному методу Хюккеля [70] обычно дают завышенную оценку степени делокализации *d*-орбиталей на макроциклическом кольце.

В рамках расширенного метода Хюккеля авторам [68] удалось точно показать, что наличие в спектрах пропускания в ближнем ИК-диапазоне Q-полосы (650–750 нм) можно объяснить перетеканием электронной плотности с  $a_2$  и  $b_1$  орбиталей, которые расположены на C1 атомах углерода [68], на нижние незаполненные  $e_3$  и  $e_1$  орбитали, образованные пиррольными или изоиндольными связями атомов азота [68]. Полоса энергий для этого перехода соответствует уменьшению  $a_2$  орбитали по мере того, как степень окисления  $LnPc_2$  увеличивается с  $-1$  до  $+1$ . Обнаружено, что присутствие линии поглощения на 450 нм для радикальных и катионных соединений соответствует возбуждению электронов с верхней занятой орбитали  $e_1$  на вакантное место на  $a_2$  орбитали. Этот переход приводит к смещению электронной плотности с  $\sigma$ -орбитали, большая часть которой распределена среди атомов азота пиррольных колец, на  $\pi$ -орбиталь. Электронная плотность  $\pi$ -орбитали сосредоточена в местах расположения атомов углерода C1 [68]. Другая полоса, характерная для бисфталоцианинов редких земель, которая появляется в диапазоне 1220–900 нм, обусловлена переходами с верхней занятой  $b_1$  орбитали на  $a_2$  орбиталь, зарядовая плотность которых также локализована на атомах углерода C1 [68]. Оказалось, что мультиплетная структура полос в диапазоне 300–400 нм (В-полоса) соответствует переходам с верхних занятых  $b_2$  и  $a_1$  ( $\pi$ ) орбиталей на две нижние незанятые орбитали.

Для объяснения наблюдаемых в спектрах пропускания порфиринов и фталоцианинов линий Мартин Гутерман в 1960 году предложил свою четырехуровневую модель [71]. Согласно его теории линии поглощения в спектрах порфиринов и фталоцианинов возникают из-за того, что есть электронные переходы между HOMO и LUMO орбиталями, и этот процесс определяется металлом в центре и заместителями по краям

фталоцианинового кольца. Металл в центре и молекулярные группы по краям лиганда влияют на энергии переходов. Орбитали НОМО имеют вид  $a_{1u}$  и  $a_{2u}$  орбиталей, в то время как LUMO описывается набором вырожденных состояний  $e_g$ . Электронные переходы между этими состояниями создают два возбужденных состояния, которые можно охарактеризовать термом  ${}^1E_u$ . Орбитальное взаимодействие расщепляет эти два состояния по энергии, создавая состояние с более высокой энергией  ${}^1E_u$ , с более мощной силой осциллятора, которое отвечает за происхождение линии Core, а ниже лежащее  ${}^1E_u$  состояние с меньшей силой осциллятора отвечает за переходы Q- полосы [71]. Этот подход используется в физике и химии порфиринов и фталоцианинов до сих пор, причем моделью Гутермана можно также описать спектральные зависимости корролов.

Наиболее оптимально стало возможно описать спектральные зависимости коэффициента поглощения фталоцианиновых структур, соединив 4-х орбитальный подход Гутермана с методом линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) [72–75].

В энергетическом спектре молекул фталоцианинов также возможно появление электронных переходов с энергиями 5.8 эВ – C-полоса и 7.1 эВ – X1-полоса [76]. Оба процесса соответствуют  $\pi$ - $\pi^*$  переходам электронов. Из спектроскопических исследований известно, что в напыленных структурах CuPc также существуют N- и X2- переходы на 4.7 эВ и на 7.8 эВ соответственно [76].

#### *1.4.2. Фотолюминесценция фталоцианинов.*

Фталоцианиновые структуры также обладают фотолюминесцентными свойствами, что проявляется в виде хорошо различимых максимумом фотолюминесценции в области 1000 нм и 1100 нм [77, 78]. Типичный спектр фотолюминесценции (ФЛ) образца монофталоцианина меди (CuPc) представлен на рисунке 1.17.

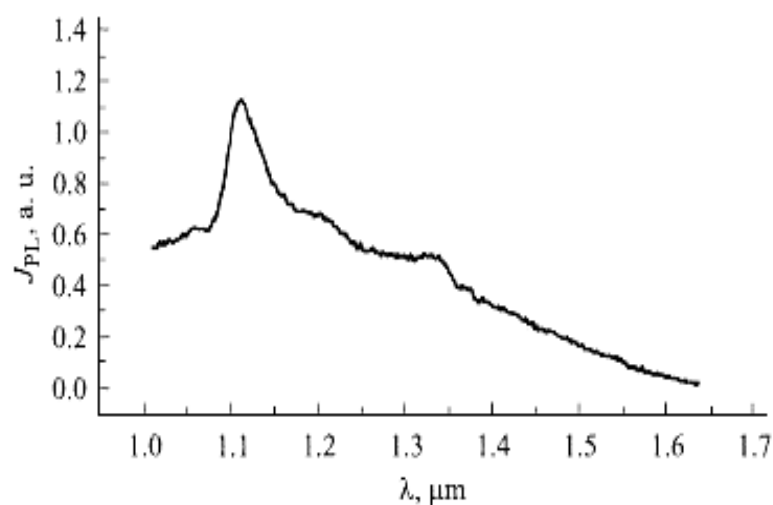


Рисунок 1.17. Спектр фотолюминесценции пленок CuPc с периферийным заместителем в виде метиленфталамидной группы.

Из работы группы Бо [79] известно, что сложные структуры типа бисфталоцианина могут обладать сигналом фотолюминесценции в области 710 нм, и характер излучения фотонов больше напоминает флуоресценцию [79].

Спиновая мультиплетность возбужденного состояния фталоцианиновых комплексов определяется природой центрального иона металла и его влиянием на величину спин-орбитального взаимодействия [49]. Согласно данным, приведенным в работе [49], легкие металлфталоцианины с заполненными оболочками характеризуются высокими выходами флуоресценции (0.03–0.7) и очень слабой фосфоресценцией. Времена распада флуоресценции  $\tau$  в PсAlCl, PсGaCl и PсInCl подчиняются соотношению Штюклера–Берга, связывающему интенсивность полосы поглощения с временем распада флуоресценции [49]. Для большинства металлфталоцианинов времена распада флуоресценции составляют по порядку величины несколько наносекунд: 6.5 нс для PсН<sub>2</sub>, 7.2 нс для PсMg и 3.8 нс для PсZn [49]. Времена распада фосфоресценции сильно зависят от типа катиона, входящего в комплекс. Для легких металлов (магний, цинк,

кадмий) величина  $\tau$  достигает  $0.3-1.1 \times 10^{-3}$  секунд. Для более тяжелых металлов квантовый выход флуоресценции возрастает за счет квантового выхода флуоресценции [49].

Бо и коллеги в своих работах [79] также показали, что возбужденные состояния гомолептических бис- и трифталоцианина в основном имеют флуоресцентное происхождение. Более того, гомолептические комплексы бисфталоцианинов эрбия  $\text{Er}[\text{Pc}(\beta\text{-OR/R})_4]_2$  показывают интенсивный сигнал флуоресценции в сравнении с комплексами  $\text{Er}[\text{Pc}(\beta\text{-OR/R})_4]$ . Для двух типов фталоцианиновых комплексов эрбия замещенные пентиловыми молекулами структуры генерируют более мощный сигнал излучения в сравнении со структурами с терт-бутильными группами на периферии [79]. Природу расхождения по интенсивности сигнала ученые видят в двух причинах: первая состоит в том, что в  $\text{Er}[\text{Pc}(\beta\text{-OR/R})_4]$  структурах межмолекулярное  $\pi$ - $\pi$  взаимодействие наводит фотовозбужденное состояние, поэтому спад происходит более резко чем у  $\text{Er}[\text{Pc}(\beta\text{-OR/R})_4]_2$ ; другая причина состоит в том, что в отличие от *n*-пентокси заместителей терт-бутильные группы расположены ближе к фталоцианиновому кольцу и быстро насыщают флуоресценцию [79].

## 1.5. Электрические свойства фталоцианинов

### 1.5.1. Полупроводниковые свойства фталоцианиновых структур.

Чаще всего органические молекулярные полупроводники имеют в основе своей кристаллической структуры либо аморфную фазу, либо поликристаллическую. В подобных материалах главным решающим фактором получения хорошей структуры является оптимизация способа нанесения органического материала на подложку для того, чтобы получить упорядоченные структуры с высоким значением проводимости. Органометаллические молекулы, такие как металлфталоцианин, наиболее

подходят для создания органических полупроводниковых структур. В кристаллическом состоянии сильное перекрытие систем сопряженных р-орбиталей соседних молекул приводит к появлению полупроводниковых свойств [80]. Присутствие металлического атома обеспечивает межмолекулярный перенос заряда также хорошо, как и инжекцию электрона из подложки в органический материал [81]. Проводимость в органических полупроводниках на основе металлфталоцианинов может изменяться в широком интервале значений: от  $10^{-12}$   $\text{См}\times\text{м}^{-1}$  (как у алмаза и нейлона) до  $10^{-4}$   $\text{См}\times\text{м}^{-1}$  (как InSb).

Энергетическая зонная структура некоторых металлфталоцианинов была рассчитана расширенным методом Хюккеля [49]. В этом расчете учитывалось конфигурационное взаимодействие. Высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО), принадлежащая к неприводимому представлению  $a_u$ , образует валентную зону. Этот уровень отстоит от ближайшего незанятого состояния примерно на 0.5 эВ, и поэтому можно пренебречь влиянием конфигурационного взаимодействия. С другой стороны, конфигурационное взаимодействие следует учитывать при рассмотрении низших пустых молекулярных орбиталей (LUMO), образующих зону проводимости. В этом случае целый ряд энергетических уровней имеют близкое значение энергии, поэтому необходимо учитывать взаимодействие между зонами с одинаковой симметрией [49].

Темновые электрические свойства монокристаллов  $\beta - \text{PcH}_2$  изучались в условиях вакуума при давлении  $10^{-7}$  мм рт.ст. Была определена температурная зависимость темповой проводимости и показано, что процесс проводимости определяется собственной проводимостью только при температурах, превышающих  $140^\circ\text{C}$ . При более низких температурах на проводимость влияет примесный электронный уровень, расположенный на 0.32 эВ ниже края зоны проводимости (ниже LUMO орбиталей).

Результаты исследований, проведенных на  $\beta\text{-PcH}_2$  [49] и  $\beta\text{-PcCu}$ , согласуются с этими значениями энергий. Эти результаты дополнительно

подтверждаются фотоэлектрическими измерениями [49]. Темп фотогенерации носителей заряда зависит от температуры. Соответствующая энергия активации равна 0.21 эВ. Эта величина соответствует разнице энергий между уровнем синглетного возбужденного состояния и дном зоны проводимости. Для  $\text{PcH}_2$  синглетный уровень расположен на 1.77 эВ выше края валентной зоны, таким образом, ширина запрещенной зоны равна 1.77 эВ + 0.21 эВ = 1.98 эВ. Эта величина согласуется с темновой энергией активации, которая определяется по температурной зависимости темновой проводимости.

В [49] также приводится значение ширины валентной зоны и зоны проводимости для различных типов кристаллов монофталоцианина  $\beta$ -формы, но при этом сообщается о достаточно высоком значении подвижности носителей заряда в этих структурах  $\sim 10^{-1} \div 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [49].

На металлфталоцианинах также были проведены многочисленные измерения подвижности носителей заряда [49]. В [82] говорится о 8-ми методах измерения подвижности в органических полупроводниках. В зависимости от метода определения различают холловские и дрейфовые подвижности. В холловских измерениях электрическое поле приложено к образцу, помещенному в магнитное поле. Векторы электрического и магнитного полей перпендикулярны друг другу. Под действием магнитного поля в образце меняется траектория движения носителей заряда. При этом в направлении, перпендикулярном направлению электрического и магнитного полей, возникает так называемая холловская э.д.с. Величина холловской э.д.с. связана с подвижностью и концентрацией носителей заряда. Этот метод успешно использовался при изучении металлфталоцианинов [49].

Наибольшей подвижностью носителей заряда обладает монофталоцианин меди [83]. Значение  $\mu$  в таких структурах может достигать  $75 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  [83, 84], а длина свободного пробега электронов в пленках фталоцианина меди может варьироваться от 2.3 нм до 6.4 нм [37], причем в монофталоцианине меди может присутствовать кроме дырочного типа

проводимости еще и электронный [84], а отношение подвижности электронов к подвижности дырок может достигать 0.67 [84]. В кристаллах из безметалльного монофталоцианина также возможно измерение эффекта Холла [85]. Согласно [85], ширина запрещенной зоны в этих материалах принимает значение от 1.75 эВ до 2 эВ, основными носителями заряда являются электроны, а концентрация носителей заряда достигает  $1 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$  [85], а для таких структур как монофталоцианин иодида никеля удалось даже определить значение эффективной массы носителей заряда, которая оказалась равной  $9.3m_0$ , где  $m_0$  – масса свободного электрона [86]. Согласно [86] монофталоцианин иодида никеля может вести себя как полуметалл, а величина проводимости в кристаллах из данных молекул может быть равной  $550 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . В работе [87] сообщается, что во фталоцианинах иодида никеля и иодида меди значение проводимости достигает  $2 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . Такое высокое значение проводимости объясняется возможностью перехода  $\pi$ -электронов по состояниям перекрывающихся фталоцианиновых колец [87].

Согласно данным фотоэмиссионной спектроскопии [81], валентная зона металлфталоцианинов в области энергий до 6 эВ состоит из  $2p$  волновых функций, главный вклад в которую дают волновые функции  $2p$  орбиталей атомов азота в аза-местах (49 %) и в пиррольном кольце (24 %). Остальной вклад (14 %) в состояния валентной зоны дают  $6p$  и  $6s$  состояния атома комплексообразователя. Высшая заполненная молекулярная орбиталь (НОМО) состоит в основном из  $2p$  волновых функций атомов углерода. Основной вклад (65 %) дают атомы углерода пиррольного кольца, остальной вклад в состояния НОМО 4 %, 19 %, 12 % приходится на углеродные атомы бензольного кольца [81]. Точного описания особенностей зоны проводимости пока что не было проведено, хотя известно, что в монофталоцианине меди состояния атомной орбитали  $d_{x^2-y^2}$  образуют уровень на 0.5 эВ выше дна зоны проводимости [88].

В свое время для объяснения проводимости в молекулярных кристаллах были предложены две родственные модели [89]. В 1953 году

группа Эли предложила зонную модель, а с 1955 г. Эли и Парфит в своих работах использовали туннельную модель. Рассмотрим коротко каждое из этих двух представлений о механизме проводимости.

Согласно работам Эли, туннельный механизм проводимости включает в себя две стадии:

1. Сначала либо термически, либо в результате действия света происходит возбуждение молекулы кристалла. Это приводит к появлению электрона на обычно незанятой  $[N/2+1]$ -й  $\pi$ -орбитали. Как правило, в основном состоянии молекулы  $(N/2)$ -ая орбиталь занята двумя электронами. Здесь  $N$ —число сопряженных  $\pi$ -электронов в молекуле. В свободных радикалах предварительное возбуждение создавать не требуется.

2. Затем происходит туннельный переход электрона и (или) дырки через потенциальный барьер между молекулами на соответствующую орбиталь соседней молекулы. Туннельная модель, использованная Эли, отличается от модели электрона, находящегося в потенциальной яме, тем, что носитель заряда покидает область с противоположным зарядом. Частица, совершающая туннельный переход, например, электрон, не будет свободной от взаимодействия с дыркой до тех пор, пока энергия кулоновского взаимодействия между зарядами не уменьшится до величины порядка  $kT$ . Это происходит на расстоянии, во много раз превышающем расстояние между молекулами в решетке [89].

В этой простой модели не учитывался спин возбужденного электрона. Возбужденное состояние может быть либо синглетным, либо триплетным, и энергия зависит от спина. Кроме того, в модели Эли и Парфита предполагается сохранение энергии в процессе туннельного перехода, что является грубым упрощением [89]. Туннельную модель можно использовать для описания электропроводности в кристаллических твердых телах из органических молекул [89].

При применении туннельной модели к движению одиночного электрона в системе потенциальных ям, которые распределены по всему



кристаллу, дискретный энергетический уровень в любой изолированной яме следует заменить энергетической зоной, причем число уровней в этой зоне равно числу ям. В этом случае можно считать, что электрон занимает некоторый уровень, который является характеристикой всего кристалла, т.е. он делокализован. Уширение уровней тем больше, чем больше перекрытие волновых функций в смежных потенциальных ямах. Такое уширение определяет подвижность электронов, которая, в общем, растет при увеличении ширины зоны. Узким зонам соответствуют большая эффективная масса электрона и малая подвижность.

Согласно [89] применение зонной модели для описания проводимости органических полупроводников предполагает наличие периодического изменения потенциала, которое обычно распространяется на весь кристалл. Туннельная модель является зонной моделью в этом смысле, когда потенциал периодически и регулярно изменяется по кристаллу. Если распределение потенциала имеет нерегулярности, то перенос зарядов будет определяться прозрачностью более высоких барьеров.

Ширина зоны (или расщепление уровней), соответствующая потенциальной яме с двумя минимумами, получается такой же, как и при большем числе минимумов, а в трехмерном случае она кратна ширине зоны одномерного кристалла.

Основываясь на работах Поля [89], описать проводимость органических полупроводников можно и с помощью модели перескоков.

Суть модели перескоков состоит в том, что, если две молекулы разделены потенциальным барьером, то носитель заряда с одной молекулы на другую может перейти либо путем туннельного перехода сквозь барьер, либо перескоком в активированном состоянии через барьер [89]. Последний процесс так и называется перескоковым переходом. Основным преимуществом модели перескоков является то, что её можно применять для описания проводимости в органических полупроводниках, значение подвижности в которых меньше  $1 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ . Если это условие не выполняется,

то, согласно модели перескоков, средняя длина свободного пробега электрона может быть меньше постоянной решетки или соизмерима с ней [89]. Наличие рассеяния в этом случае исключает возможность использования зонной модели для определения средней скорости носителей.

Согласно [49], для описания проводимости фталоцианиновых комплексов с достаточной точностью подходит зонная теория. Хотя, в последних работах, посвященных органическим полупроводникам, природа низкого значения подвижности планарных фталоцианиновых комплексов меди широко не обсуждается.

### *1.5.2. Проводимость фталоцианиновых комплексов при адсорбции*

Собственные электрические свойства металлфталоцианинов наблюдаются чрезвычайно редко. В большинстве случаев результаты измерений существенно искажены влиянием окружающей среды. Чтобы избежать воздействия поглощенных газов, приходится предпринимать значительные меры предосторожности. Время  $\tau_{ab}$  (в секундах), за которое происходит адсорбция монослоя газа на поверхности материала при комнатной температуре определяется как:

$$\tau_{ab} = (U_0 / P_{st}) \cdot 2.63 \cdot 10^{-21} (P_{O_2}), \quad (4)$$

где  $U_0$  – число адсорбционных центров (для внешней поверхности  $U_0 \sim 10^{14}$  см<sup>2</sup>),  $P_{st}$  – вероятность адсорбции. Вероятность адсорбции для органического материала составляет по порядку величины  $10^{-4}$ . Это приближенное значение позволяет рассчитать, что при давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. для образования монослоя газа на поверхности органического материала требуется всего 4 мин. При давлении  $10^{-7}$  мм рт. ст. требуется уже 7 ч. Таким образом, даже в условиях высокого вакуума поверхностные свойства материала будут сильно зависеть от газовой атмосферы. Это особенно существенно для изучения полупроводниковых контактов, свойства которых определяются поведением поверхностных слоев материала. Потому определение электрических свойств

молекулярных полупроводников следует по возможности проводить на монокристаллических образцах в условиях высокого вакуума. Только в этом случае можно надеяться получить надежные результаты [49].

В частности, в работе [49] было показано, что кислород из окружающей среды может влиять на электрические свойства фталоцианиновых структур через его взаимодействие с центральным металлическим атомом. Напускание кислорода при давлении в сотни миллиметров ртутного столба сколь угодно существенно не изменяет проводимость свободного фталоцианина, даже если он был подвергнут нагреванию или освещению в атмосфере  $O_2$ . Напускание кислорода на сульфированный фталоцианин также не сказывается на проводимости этого соединения. Фталоцианин меди при комнатной температуре не чувствителен к присутствию кислорода, но при нагревании в атмосфере  $O_2$  его проводимость значительно возрастает и одновременно падает энергия активации. При совместном действии нагревания и освещения слоя фталоцианина меди его проводимость может возрасти в десятки раз. Однако следует отметить, что взаимодействие кислорода с фталоцианином носит обратимый характер [90].

### **1.6. Прикладное применение полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов.**

Устойчивость фталоцианиновых структур к температурному и химическому воздействию позволяет использовать эти структуры для создания газовых сенсоров [91–93] и светоизлучающих устройств [94]. Чаще всего в опытных разработках используют монофталоцианин меди, так как он достаточно хорошо изучен и обладает дырочной проводимостью [94]. Из-за того, что фталоцианиновые комплексы в большинстве случаев являются типичным полупроводником *p*-типа проводимости, их газовая чувствительность получается высокой. Действительно, газовая молекула в процессе обнаружения выступает как планарный акцептор электронов, образуя впоследствии восстановленный комплекс. Оставшийся

положительный заряд делокализуется через два фталоцианиновых макроцикла, что приводит к резкому падению сопротивления, а это, в свою очередь, ведет к тому, что время, необходимое для зарядки органического полупроводника, сокращается.

В некоторых работах демонстрируется, что фталоцианиновые комплексы также можно использовать в качестве эффективных фотосенсибилизаторов [95], а при создании многокомпонентной полупроводниковой структуры на основе фталоцианиновых комплексов с разным строением можно добиться существенного усиления сигнала фототока в ближней ИК- области спектра [96]. Последнее свойство фталоцианинов может быть использовано для создания солнечных батарей нового поколения, а также для повышения чувствительности газовых сенсоров на основе фталоцианинов [97]. Способность фталоцианиновых комплексов активно поглощать электромагнитное излучение ближнего ИК-диапазона можно использовать для создания сложных полупроводниковых структур, сочетающих в себе свойства органических и неорганических полупроводников. Полупроводниковые структуры типа  $n\text{-ZnO:Al/CoPc/p-Si}$  имеют в диапазоне между ширинами запрещенных зон Si и ZnO ряд хорошо воспроизводимых по своему энергетическому положению максимумов фоточувствительности [98]. А в структурах кремнийорганического полимера и фталоцианина меди  $\text{ITO/P(Si)/CuPc}$  фоточувствительность проявляет тонкую структуру в виде 7 максимумов и наблюдается в диапазоне от 1 до 3 эВ [99].

В качестве комплексообразователей при синтезе металлфталоцианинов можно использовать магнитные атомы. В результате получаемые структуры имеют интересные магнитные свойства. В частности, магнитные свойства  $\alpha$ -фазы  $\text{FePc}$  можно интерпретировать в рамках модели ферромагнитных цепочек Изинга с антиферромагнитным взаимодействием между цепями [100]. В полупроводниковых структурах на основе  $\text{ZnPc}$   $\text{H}_2\text{Pc}$  могут проявляться парамагнитные свойства, а полупроводники на базе  $\text{CuPc}$  могут

обладать диамагнитными свойствами [101].

Наряду с этим полупроводниковые структуры на основе фталоцианиновых комплексов показывают неплохие характеристики для применения в нелинейной оптике [102].

Фталоцианиновые комплексы также известны своими каталитическими свойствами. Опубликованные результаты позволяют предположить, что при контакте разноименно заряженных РСМ в растворах образуются надмолекулярные структуры, имеющие характерные для каждой конкретной пары состав и каталитическую активность, что может быть использовано в биомедицине и биотехнологии для управления свойствами ДНК [103, 104].

### **Выводы из обзора литературы и постановка задачи исследования.**

Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что фталоцианины уже достаточно давно являются объектом физических исследований. Получены многочисленные данные о полупроводниковых, оптических, магнитных и химических свойствах. Известны даже работы по таким классическим эффектам как измерение эффекта Холла, но практически в каждой из ныне существующих работ рассматривается хорошо изученный комплекс планарного монофталоцианина, в котором ион меди выступает в качестве комплексообразователя. В остальных случаях в большинстве работ исследуются процессы, происходящие в совершенно разных по своему строению системах фталоцианиновых комплексов, выращенных на подложках разными методами и полученными разными способами. Также некоторые разногласия в полученные базы данных вносит вклад периферийных молекулярных групп, которые в случае с кристаллами из монофталоцианина меди могут влиять на их свойства.

Поэтому основной целью работы являлось проведение комплексных исследований оптических и электрофизических свойств фталоцианиновых полупроводниковых структур, полученных в одинаковых условиях и

несущих одинаковые молекулярные группы на периферии основной макромолекулы.

Также остается открытым вопрос о том, как влияет усложнение молекулярной структуры фталоцианиновых комплексов на свойства всей полупроводниковой системы. Данный аспект проблемы является очень важным для создания новых устройств современной микроэлектроники и разработки новых материалов для фотовольтаики (т.е. устройств, генерирующих электрический ток при освещении) и оптических сенсоров и является одним из приоритетов для фундаментальных научных исследований в области нанотехнологий и при разработке современных эффективных возобновляемых источников энергии.

Основным объектом исследований являлись полупроводниковые структуры на основе молекул фталоцианиновых комплексов, содержащих молекулы бутила в качестве периферийных заместителей.

В ходе работы планировалось:

- провести исследования спектроскопических особенностей органических полупроводников на основе бутилзамещенных моно-, бис- и трифталоцианина, содержащий эрбий в качестве комплексообразователя;

- изучить механизмы переноса заряда в полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов, а также провести исследования проводимости указанных структур на постоянном и переменном токе;

- провести сравнительный анализ люминесцентных свойств полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных молекул моно-, бис- и трифталоцианина с целью выяснения влияния изменения молекулярной структуры на светоизлучающие свойства фталоцианиновых полупроводниковых систем;

- провести исследования оптических и электрических свойств органических полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых

молекул с несимметричным распределением зарядовой плотности;

- изучить особенности проводимости новых полупроводниковых структур на основе молекул трифталоцианина, содержащих разные периферийные заместители на фталоцианиновых лигандах;

- с помощью математической модели описать оптические свойства органических полупроводниковых структур из фталоцианиновых комплексов.

## Глава 2. Методика эксперимента

### 2.1. Приготовление образцов фталоцианиновых комплексов

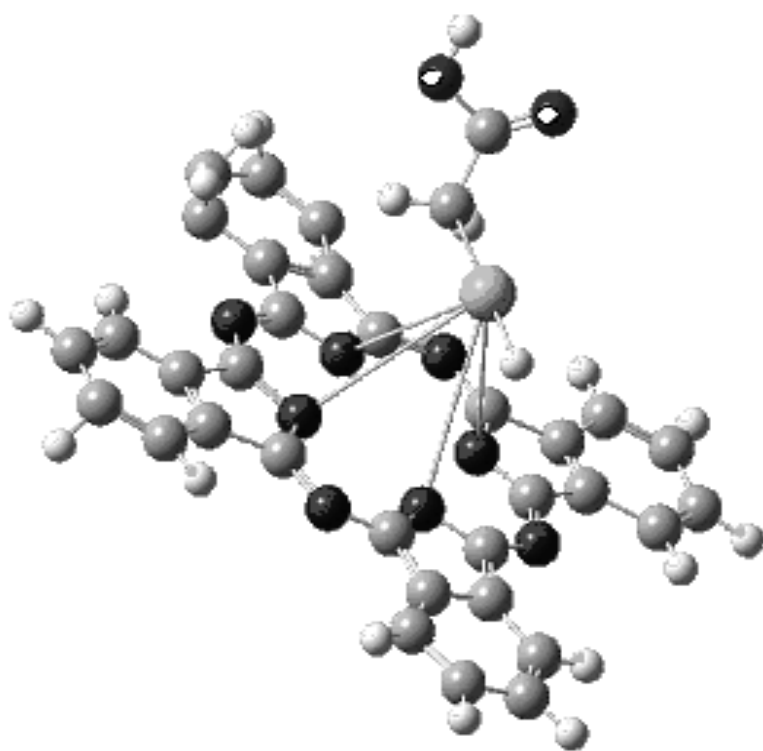
Молекулярные структуры типа безметального монофталоцианина с бутильными периферийными заместителями были получены путем кипячения дибутилфталодинитрила в *n*-пентаноле в присутствии металлического натрия [105].

Синтез бутилзамещенных структур монофталоцианина эрбия и лютеция проводили в атмосфере аргона в течение 3–4 часов путем кипячения стехиометрических количеств безметальных фталоцианиновых лигандов и соответствующих ацетатов редкоземельных элементов в *o*-дихлорбензоле (DCB) в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 (DBU).

Сэндвичеобразные структуры типа бутилзамещенных бис- и трифталоцианина эрбия получались согласно методу высокотемпературного темплатного синтеза в расплаве фталодинитрила [106].

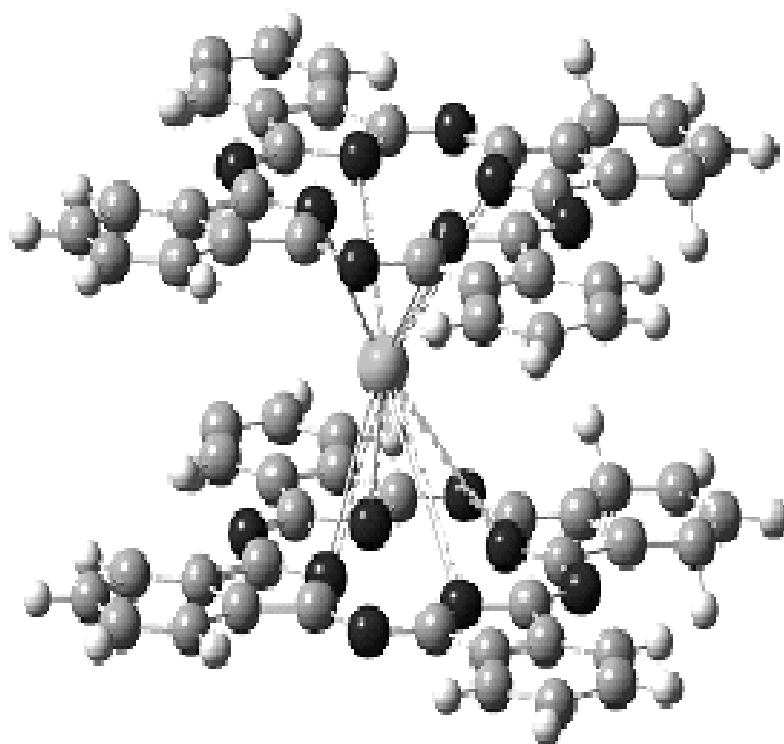
Готовые молекулярные комплексы наносились на кварцевые подложки методом центрифугирования (Spin-coating). При этом толщина получившихся пленок составила 50 мкм.

Молекулярная структура исследуемых комплексов представлена на рисунке 2.1.



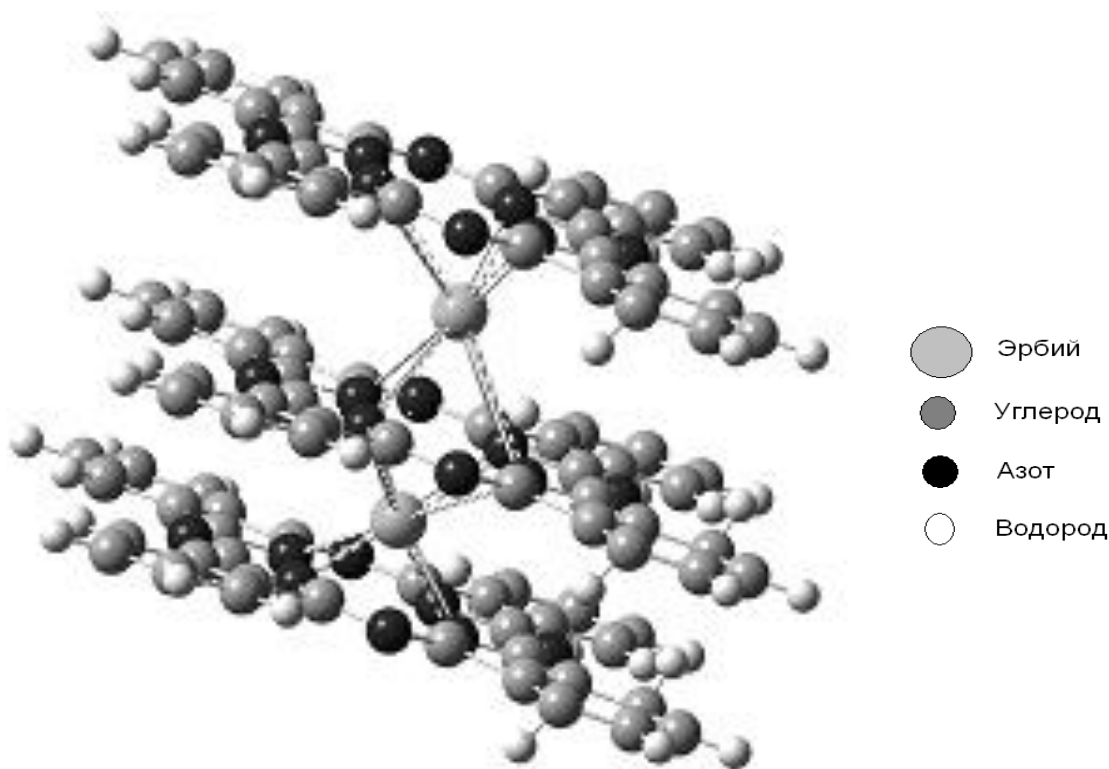
a

-  Эрбий
-  Углерод
-  Азот
-  Водород
-  Кислород



b





с

Рисунок 2.1. Структурные формулы фталоцианиновых комплексов эрбия:  
 а – монофталоцианин эрбия; б – бисфталоцианин эрбия; с –  
 трифталоцианин эрбия.

## 2.2. Методы исследования полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов.

Фотолюминесценция молекул фталоцианинов возбуждалась излучением азотного лазера с длиной волны  $\lambda = 337$  нм и длительностью импульса 10 нс. Спектры регистрировались с помощью монохроматора, оснащенного охлаждаемой CCD-камерой.

Измерение электропроводности органических структур осуществлялось двухзондовым методом. Контакты наносились серебряной пастой.

Для проведения исследований оптических и вибрационных свойств фталоцианинов привлекались методы инфракрасной, УФ-, видимой спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

## 2.3. Спектроскопия, её классификация и применение.

### 2.3.1. Предмет спектроскопии.

Для успешного решения фундаментальных проблем химии, физики и биологии необходимо располагать методами исследования, позволяющими определять качественный и количественный составы вещества, его строение, свойства и другие параметры в широких пределах температур и давлений, в различных агрегатных состояниях, при малых и больших концентрациях.

Универсальным методом, который удовлетворяет всем этим условиям, является спектроскопия. Спектроскопия – раздел физики и химии, занимающийся изучением качественного и количественного составов электромагнитного излучения, поглощенного, испущенного, рассеянного или отраженного веществом. Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии, образует спектр [107].

Спектроскопию, как и спектры, можно классифицировать по целому ряду признаков [107].

1. В зависимости от характера взаимодействия излучения с веществом все спектры делятся на спектры поглощения, пропускания, рассеяния и отражения. В 60-х годах прошлого столетия возникло подразделение еще на классическую спектроскопию (спектроскопия некогерентного излучения) и лазерную спектроскопию (спектроскопия когерентного излучения).

2. По областям электромагнитного излучения спектроскопия разделяется на следующие основные виды (рис. 2.2) [107].

1) Резонансная  $\gamma$ -спектроскопия (эффект Мёссбауэра) – длины волн  $10^{-10} \div 10^{-11}$  м.

2) Рентгеновская спектроскопия – длины волн  $10^{-8} \div 10^{-10}$  м.

3) Оптическая спектроскопия – длины волн  $10^{-3} \div 10^{-8}$  м.

4) Радиоспектроскопия (в неё включается микроволновая спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и спектроскопия ядерного магнитного резонанса) – длины волн  $10^{-4} \div 10^2$  м [107].

3. По изучаемым объектам оптическая спектроскопия подразделяется на атомную и молекулярную. Атомная спектроскопия лежит в основе таких аналитических методов, как эмиссионная спектроскопия, атомно-адсорбционный анализ и атомная флюоресценция. Методами атомной спектроскопии определяется элементы, из которых состоит вещество. Существенно, что оно должно быть хотя бы в очень малых количествах разложено до атомов или ионов [107].

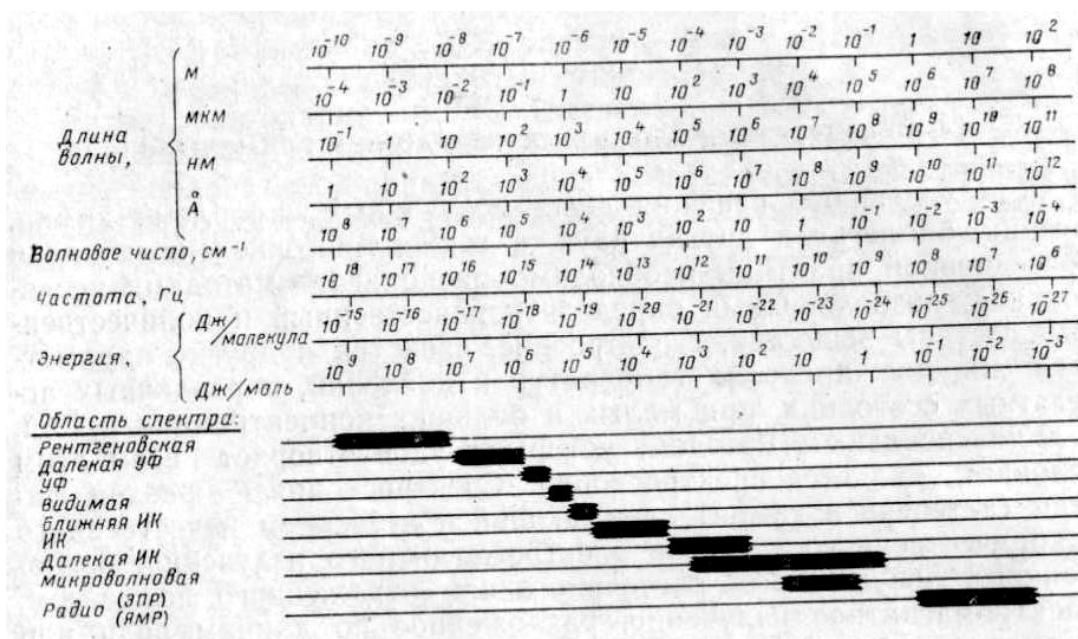


Рисунок 2.2. Спектр электромагнитных колебаний.

Спектры молекул содержат более детальную информацию о веществе. В ней имеются данные не только об элементном составе вещества, но и о том, как эти элементы соединены между собой в молекулу. Например, в парах над треххлористым алюминием могут одновременно сосуществовать молекулы  $AlCl_3$  и  $Al_2Cl_6$ , различить которые можно только по молекулярным спектрам.

Другое важное преимущество молекулярной спектроскопии состоит в том, что в процессе получения спектров вещество остается неизменным [107].

4. В зависимости от того, какие энергетические состояния молекул участвуют в образовании спектров, они делятся на вращательные, колебательные (колебательно-вращательные) и электронные (электронно-колебательно-вращательные) [107].

Классификация спектров проводится также по фазовому состоянию вещества (спектроскопия твердого тела, плазмы), по температуре, давлению, по технике и методам исследования.

Спектроскопия считается прикладной наукой и отличается большой информативностью. В молекулярной спектроскопии можно выделить следующие основные направления её применения в науке [107].

1. Идентификация веществ. Она основана на том, что каждое соединение, включая изомеры, имеет свой собственный и только ему присущий спектр. Это свойство используется для качественного анализа тех веществ, спектры которых уже известны.

2. Количественный анализ. Измерение интенсивностей молекулярных спектров позволяет проводить с очень высокой чувствительностью количественный анализ различных веществ, не разрушая их. Поэтому, в частности, возможны исследования без отбора отдельных проб непосредственно в условиях потока вещества.

3. Структурно-групповой анализ, состоящий в систематическом изучении молекулярных спектров веществ с одинаковыми структурными группами, такими, как гидрокси-, карбокси- и аминоксигруппы доказало, что в их спектрах имеются характерные полосы, с помощью которых можно решать обратную задачу – по характеристичным полосам определять в исследуемом соединении наличие той или иной структурной группы. Детальное исследование молекулярных спектров в широком диапазоне длин волн позволяет, тем самым, находить структурные элементы впервые синтезированных веществ.

4. Определение энергетических состояний (уровней) молекул и связанных с ними таких молекулярных постоянных, как межъядерное

расстояние, частоты колебаний, энергии электронных переходов и энергии диссоциации. Эти данные важны для расчета термодинамических функций веществ в газовой фазе методами статистической термодинамики, что позволяет определять состав продуктов различных химических реакций, не прибегая к сложным экспериментам.

5. Определение строения молекул вещества, т.е. пространственного расположения ядер и расстояния между ними [107].

6. Кинетические исследования химических реакций, в том числе таких быстрых, которые протекают за времена порядка  $10^{-12}$  с, а также измерения времен жизни молекул в возбужденных состояниях и путей переходов в более низколежащие состояния, т.е. различных релаксационных процессов. Во всех случаях изучается изменение интенсивностей спектров во времени.

7. Определение различных тепловых эффектов, таких как теплоты испарения или сублимации, по изменению интенсивности спектров в зависимости от температуры вещества [107].

8. Дистанционные исследования качественного и количественного состава и температуры газов, пламен, плазмы, атмосферы небесных тел, а также токсинов, загрязняющих атмосферу.

9. Исследования малых объемов веществ, позволяющие производить локальный анализ биологических объектов и наносистем.

10. Исследования поверхностных слоев полупроводниковых структур, а также адсорбированных на поверхности молекул.

11. Исследование межмолекулярного взаимодействия [107].

Инфракрасные лучи создают электрический ток в термоэлементе, меняют сопротивление в болометре. Тело, подвергнутое прерывистому излучению инфракрасными лучами тех длин волн, которые оно может поглотить, расширяется и сжимается в такт с прерыванием света, это явление носит название Тиндаля-Рентгена и лежит в основе оптико-акустического газового анализатора [108]. Но не только инфракрасные спектры поглощения дают нам способ изучения колебаний и вращения молекул. Колебательно-

вращательные переходы ярко проявляются в спектрах рассеянного света (эксперименты Рамана и Ландсберга-Мандельштама) [108].

Суть эффекта комбинационного рассеяния света состоит в том, что под действием электрического поля световой волны электронная оболочка молекулы смещается, и в ней создается электрический момент, колеблющийся с той же частотой  $\nu_0$ , с которой меняется внешнее поле. Такая колеблющаяся оболочка сама излучает свет с частотой  $\nu_0$ . Однако электронная оболочка молекулы сама по себе не находится в покое – колебания молекулы её деформируют, и поляризуемость молекулы периодически меняется при изменении межуатомного расстояния в процессе колебания. Такая относительно медленно колеблющаяся оболочка молекулы модулирует рассеиваемый молекулой свет. Математически это можно выразить следующим образом.

Индукцированный в молекуле момент равен:

$$M = aE = aE_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (5)$$

где  $\nu_0$  – частота колебания световой волны. Поляризуемость можно представить в виде функции от межуатомного расстояния

$$a = a(r) = a_0 + a' r + \dots, \quad (6)$$

которое периодически меняется при колебаниях с частотой  $\nu$

$$r = r_\nu \cos 2\pi\nu t, \quad (7)$$

где  $r_\nu$  – амплитуда колебания. Подставляя (7) и (6) в (5), получим:

$$M = (a_0 + a' r_\nu \cos 2\pi\nu t + \dots) E_0 \cos 2\pi\nu_0 t = a_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + 0.5 a' r_\nu E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + 0.5 a' r_\nu E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \dots \quad (8)$$

В спектре модулированного света наряду с неизменной несущей частотой  $\nu_0$  появляется стоксова частота  $\nu_0 - \nu$  и антистоксова  $\nu_0 + \nu$ . Формула (8) показывает, что интенсивность (квадрат амплитуды) пропорциональна  $(a' r_\nu)^2$  [108].

### 2.3.2 Измерение ИК- спектров

В данной работе основное внимание уделялось проведению исследований оптических свойств пленок фталоцианинов эрбия с помощью методов ИК- спектроскопии. Были получены спектры отражения и пропускания в ближней, средней и дальней ИК- областях длин волн. Измерения проводились с помощью Фурье-спектрометров IFS-113v и Tensor-23 фирмы “Bruker”, а также спектрофотометра “Hitachi-330”.

На рис. 2.3 показана оптическая схема Фурье-спектрометра IFS-113v. Он состоит из четырех функциональных блоков: источник излучения, интерферометр, кюветное отделение и отделение приемников. В приборе предусмотрены два источника излучения: глобар и ртутная лампа. Он работает по принципу двухлучевого интерферометра Майкельсона, однако его использование значительно отличается от классической схемы: ИК-излучение фокусируется в плоскости светоделителя; прошедший и отраженный лучи направляются двумя сферическими зеркалами на обе стороны поверхности двухстороннего плоскопараллельного зеркала. Лучи возвращаются по тому же самому пути к светоделителю, где они интерферируют, причем часть пучка направляется в кюветное отделение. Такая схема имеет преимущество перед классической. Малый угол падения лучей на светоделитель обеспечивает минимальный поляризационный эффект, что существенно при работе в дальней ИК- области.

Кроме того, размеры светоделителя за счет фокусировки луча на его поверхности уменьшены до 10 мм, что позволяет изготавливать светоделители с большой точностью. Другая особенность интерферометра заключается в том, что оба зеркала, создающие оптическую разность хода, сделаны подвижными. За счет этого разность хода оказывается в четыре раза большей, чем в обычных интерферометрах, что обеспечивает высокое разрешение при сравнительно небольшом перемещении зеркала. Максимально возможное разрешение прибора IFS-113v составляет  $0.03 \text{ см}^{-1}$ .

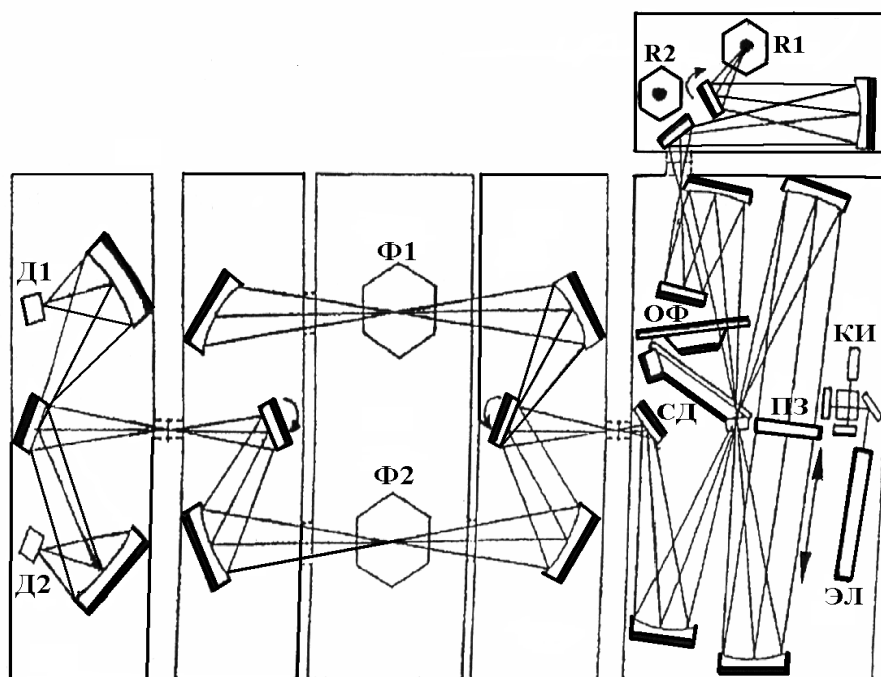


Рисунок 2.3. Оптическая схема Фурье-спектрометра IFS-113v.

*R1* - глобар, *R2* - ртутная лампа, *ОФ* - оптический фильтр, *СД* - система автоматической смены светоделителей, *ПЗ* - подвижное зеркало, *ЭЛ* - эталонный лазер, *КИ* - контрольный интерферометр, *Ф1* - фокус образца, *Ф2* - фокус эталона, *Д1* - детектор, работающий в среднем инфракрасном диапазоне длин волн, *Д2* - детектор дальнего инфракрасного диапазона.

При обычных измерениях образец помещается между интерферометром и приемником. При этом регистрируются интерферограммы образца и эталона, которые затем преобразуются в соответствующий спектр. Отношение спектров образца и эталона и соответствует определяемому оптическому спектру.

### 2.3.3. Измерение спектров комбинационного рассеяния

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света использовался рамановский спектрометр “Jobin-Yvon HR800”, блок-схема которого показана на рисунке 2.4. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер с излучением на длине волны 632.82 нм.



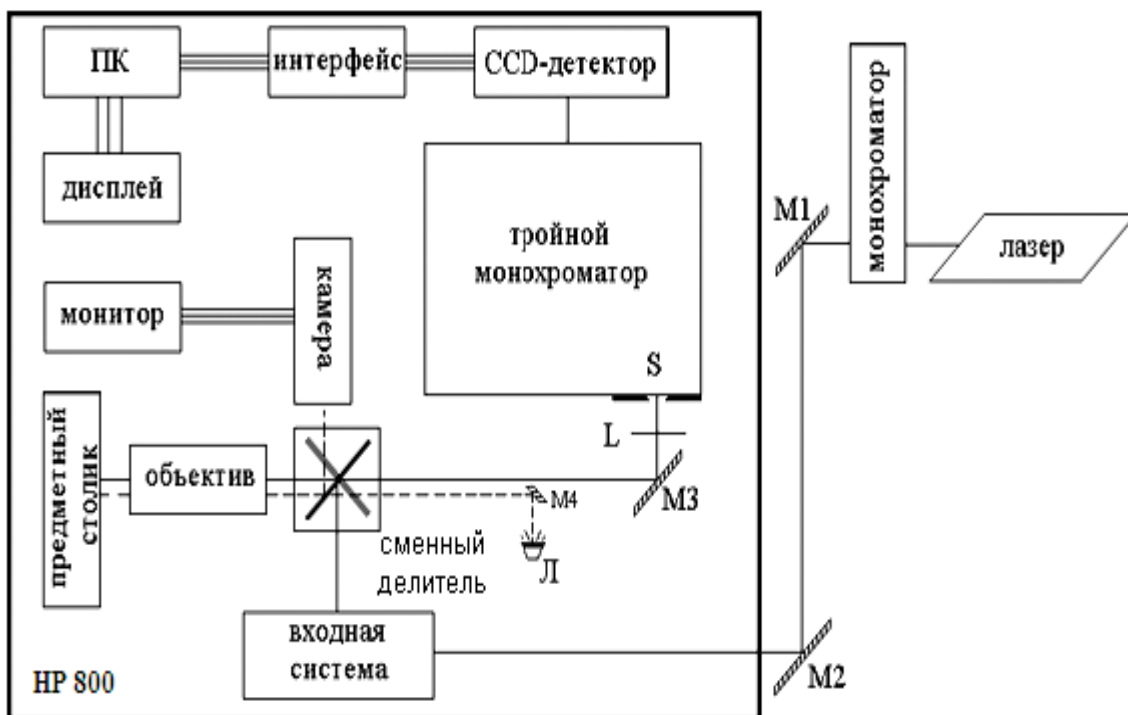


Рисунок 2.4. Схема установки измерения спектров комбинационного рассеяния света.

Развернутый спектр регистрируется CCD-матрицей, охлаждаемой жидким азотом до температуры 140 К. Полученный спектр через интерфейс передается в компьютер, где обрабатывается и выводится на дисплей. Рассеянное излучение регистрировалось CCD-камерой в геометрии обратного рассеяния ( $180^\circ$ ). Для увеличения отношения «сигнал-шум» применялось накопление сигнала. Спектры измерялись при комнатной температуре.

#### 2.4. Измерение электропроводности фталоцианиновых комплексов.

Измерение электропроводности органических структур осуществлялось двухзондовым методом. Контакты наносились серебряной пастой. Проведенные контрольные измерения значений сопротивления для разной геометрии расположения контактов показали, что сопротивление

контактов существенно ниже сопротивления образцов и не влияет на измеряемые значения. Удельная электропроводность  $\sigma$  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. Температурные зависимости электропроводности образцов измерялись в области температур от  $22^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ . Значения силы тока измерялись пикоамперметром “Keithley-6487”. Вольт-амперные характеристики исследуемых структур оставались линейными во всем исследованном температурном диапазоне. Все измерения были выполнены в вакууме при давлении  $P = 10^{-4}$  Торр.

Частотные зависимости проводимости на переменном токе измерялись при таком же расположении контактов, как и для измерений проводимости на постоянном токе. Для проведения частотных измерений проводимости на переменном токе использовался LCR-метр «Quad-Tech-1920».

#### *2.4.1 Метод импедансной спектроскопии*

Для исследования воздействия переменного электрического поля на полупроводниковые структуры из фталоцианиновых комплексов использовалась установка, позволяющая проводить измерения исследуемых материалов в переменных электрических полях. Проводились измерения температурных и частотных зависимостей импеданса с частотами от 20 Гц до 1 МГц при комнатной температуре.

На настоящий момент существует несколько довольно хорошо разработанных методов измерения импеданса, таких как мостовой, резонансный, вольт-амперный и другие. Наиболее полное описание этих методов можно найти, например, в методической разработке [109]. Каждый из этих методов имеет свои ограничения применения по частотному интервалу, диапазону измерений, способу монтирования исследуемого образца и точности измерений. В нашем распоряжении был измеритель LCR QuadTech 1920, в котором реализован вольт-амперный метод измерения импеданса. С генератора опорного сигнала переменное напряжение подается

на последовательно включенные измеряемый образец и балластное сопротивление  $R_L$ . При этом измеряются комплексные напряжения  $U_x$  на образце и  $U_L$  на балластном сопротивлении. Эти данные поступают во встроенный компьютер, который пересчитывает их в полный импеданс согласно выражению:

$$Z^* = R_L(U_x/U_L), \quad (9)$$

где  $Z^*$  – комплексная величина, которая пересчитывается в модуль импеданса и фазу. Далее эти значения передаются на управляющий установкой персональный компьютер через интерфейс RS232.

### **Глава 3. Инфракрасная спектроскопия полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов.**

#### *3.1. Спектры отражения полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в ближней ИК-области.*

На рисунке 3.1 представлены спектры отражения фталоцианиновых комплексов в средней и дальней (до  $500 \text{ см}^{-1}$ ) ИК-области длин волн. Представленные зависимости коэффициента отражения органических полупроводников имеют несколько особенностей, характеризующих материал подложки, на которую они были нанесены. На этом фоне в области от  $1500 \text{ см}^{-1}$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$  можно выделить модулирующий сигнал с эквидистантно расположенными друг от друга максимумами, которые характеризуют интерференционную картину, полученную от нанесенных на подложки органических слоев. Используя формулу для периода интерференции и измеренные с помощью оптического микроскопа толщины образцов, удалось вычислить значения показателей преломления в диапазоне от  $1000 \text{ см}^{-1}$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Для монофталоцианина величина показателя преломления составила 1.45; для бисфталоцианина 1.56; для трифталоцианина 1.72.

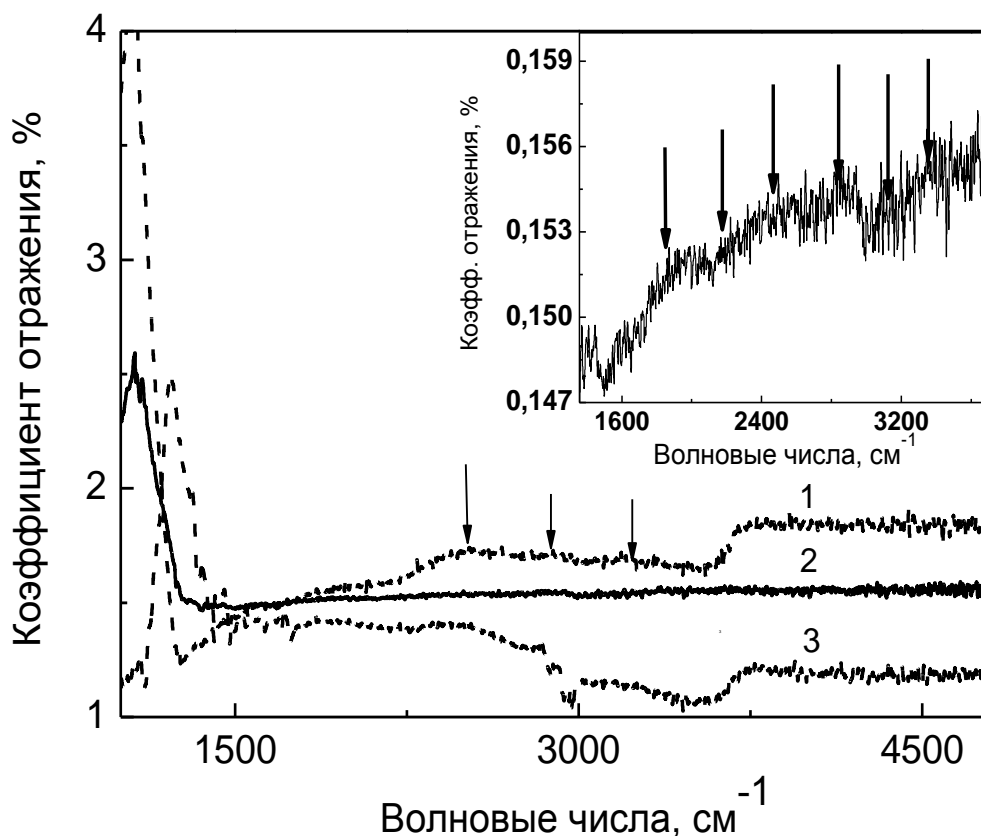


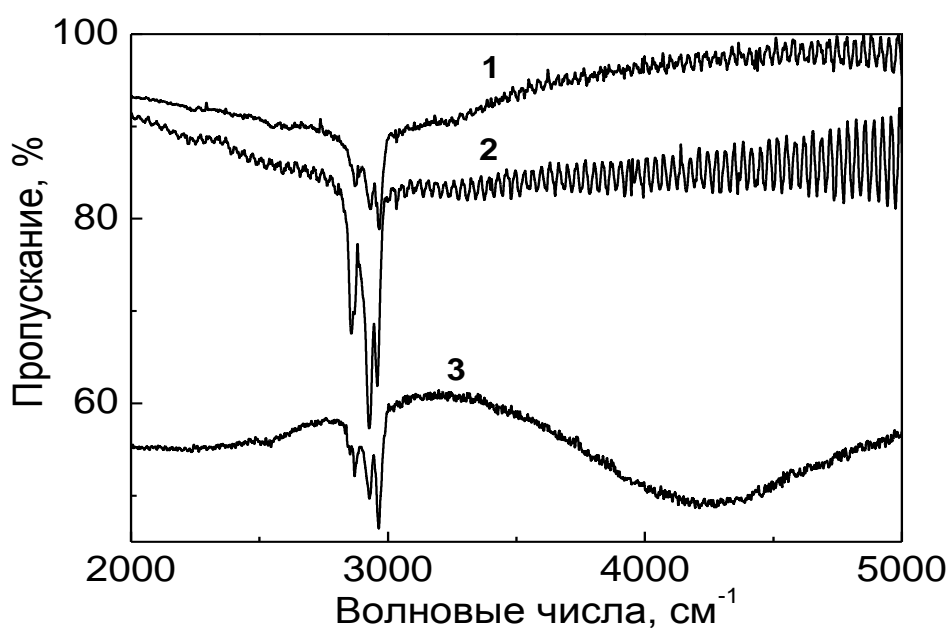
Рисунок 3.1. Спектры отражения фталоцианиновых комплексов, нанесенных на кремниевые подложки, в средней и дальней ИК-областях спектра. Кривая 1 – монофталоцианин эрбия; кривая 2 – бисфталоцианин эрбия; кривая 3 – трифталоцианин эрбия. На вставке показан спектр отражения бисфталоцианина эрбия в увеличенном масштабе. Стрелками обозначены спектральные положения максимумов интерференции.

### 3.2. Спектры пропускания полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в средней ИК-области

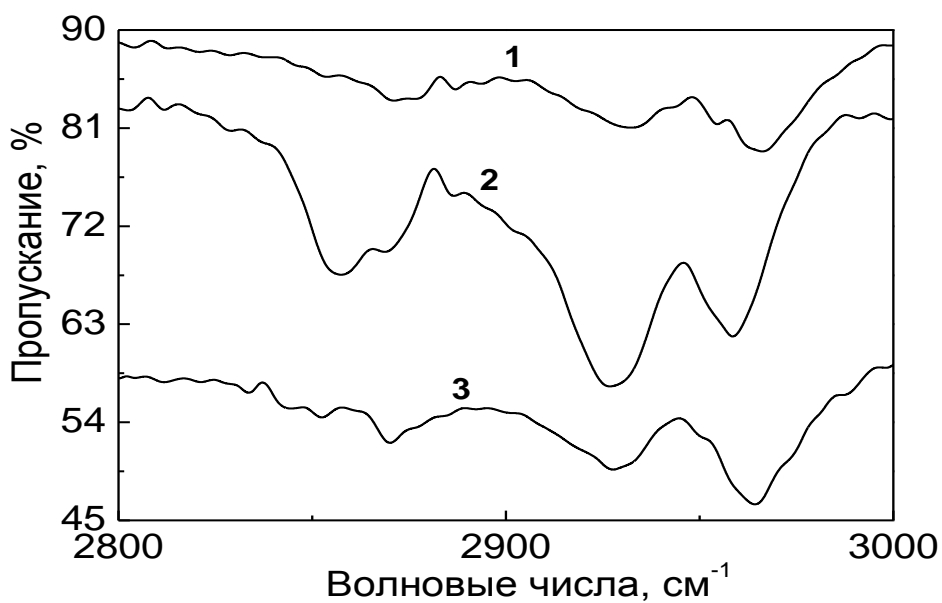
На рисунках 3.2 (а–d) приведены спектры пропускания моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия с алкиловыми периферийными заместителями в средней и дальней ИК- областях спектра.

В области  $4240\text{ см}^{-1}$  в структурах типа трифталоцианина наблюдается широкая линия поглощения, происхождение которой может быть связано как

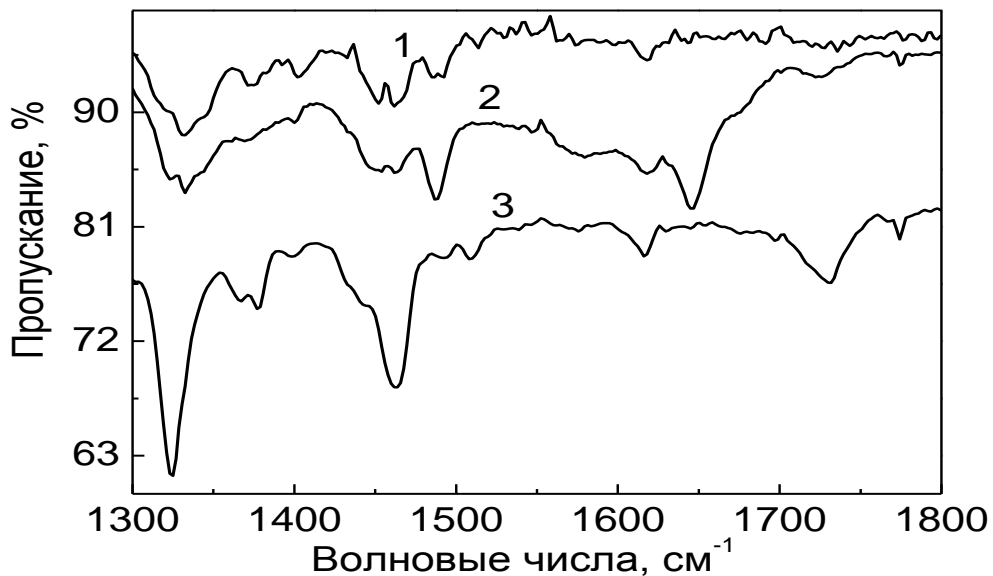
с адсорбированными из атмосферы водой и кислородными комплексами, так и с самой структурой сложной молекулы трифталоцианина. Исходя из того, что данный пик поглощения отсутствует в спектрах пропускания моно- и бисфталоцианинов, можно предположить, что появление локального минимума пропускания на  $4240\text{ см}^{-1}$  обусловлено вибранными свойствами самой молекулы или является следствием присутствия на поверхности структуры молекул воды или углекислого газа.



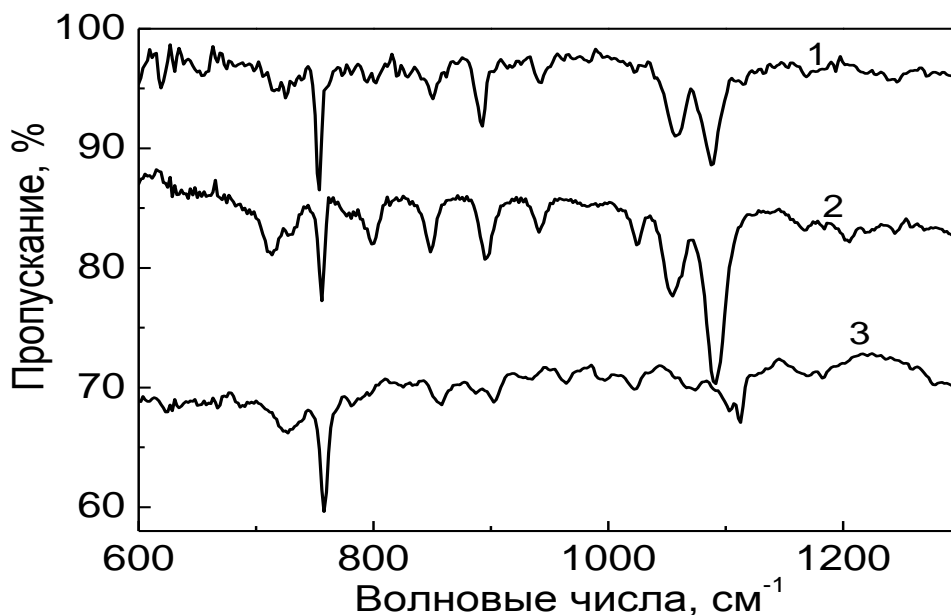
a



b



c



d

Рисунок 3.2. Спектры пропускания фталоцианиновых комплексов в среднем ИК- диапазоне волновых чисел, от  $2000\text{ см}^{-1}$  до  $5000\text{ см}^{-1}$  (а). Область спектра от  $2700\text{ см}^{-1}$  до  $3010\text{ см}^{-1}$  в увеличенном масштабе (б). Область спектра от  $1300\text{ см}^{-1}$  до  $2000\text{ см}^{-1}$  (с). Диапазон волновых чисел от  $400\text{ см}^{-1}$  до  $1300\text{ см}^{-1}$  (d). Кривая 1 – монофталоцианин эрбия; 2 – бисфталоцианин эрбия; кривая 3 – трифталоцианин эрбия. Спектры 2 и 3 смещены по оси ординат на 10 и 25% соответственно.

В интервале от  $2800\text{ см}^{-1}$  до  $3000\text{ см}^{-1}$  наблюдаются четыре полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям углерод – водородных связей  $-\text{C}-\text{H}_n$  ( $n = 2, 3$ ), среди которых можно выделить следующие моды: две симметричные на  $2854\text{ см}^{-1}$  и  $2923\text{ см}^{-1}$  и две антисимметричные на  $2869\text{ см}^{-1}$  и  $2951\text{ см}^{-1}$  [110, 111]. Данные 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  $-\text{C}-\text{H}_2$  [112]. Этот эффект может проявляться вследствие того, что при добавлении атома водорода у молекулярной группы появляется дополнительная степень свободы.

Характерной особенностью многомолекулярных конгломератов (бис- и трифталоцианина) является то, что при наличии в молекулярной структуре трех органических лигандов положение линий остается неизменным. Также углерод – водородным группам отвечают линии поглощения на  $1463\text{ см}^{-1}$   $-\text{C}-\text{H}_3$  (антисимметричная мода) и  $1383\text{ см}^{-1}$   $-\text{C}-\text{H}_3$  – симметричная мода колебаний (рис. 3.2.с) [110, 111]. Последняя мода у молекулы бисфталоцианина выражена слабо и практически не наблюдается, но вместо колебания на  $1463\text{ см}^{-1}$  в молекуле бисфталоцианина наблюдаются две линии поглощения на  $1453\text{ см}^{-1}$  и  $1462\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.2.с).

В соединениях монофталоцианина и трифталоцианина эрбия наблюдаются линии поглощения на  $1774\text{ см}^{-1}$  и  $1729\text{ см}^{-1}$ , которые могут отвечать колебаниям фрагментов углерод-кислородных соединений [111]. В данном спектральном интервале в спектрах трех полупроводниковых комплексов присутствуют линии поглощения на  $1731\text{ см}^{-1}$ , что соответствует валентным колебаниям бензольного кольца [110]. Кроме того, в спектрах моно- и бисфталоцианина присутствуют пики поглощения на  $1722\text{ см}^{-1}$  и

1727  $\text{cm}^{-1}$ ; положение первого минимума совпадает с расположенными в этой области линиями, отвечающими слабым валентным колебаниям бензольных колец [113]. Вибронные эффекты, проявляющиеся в бензольных кольцах, обуславливают появление валентных колебаний на частотах 1644  $\text{cm}^{-1}$ , 1540  $\text{cm}^{-1}$ , 1568  $\text{cm}^{-1}$  1596  $\text{cm}^{-1}$  [114]. 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  $\text{cm}^{-1}$  [115], присутствующая в спектре пропускания трифталоцианина (рис. 3.2.с), может изменять свое положение при усложнении молекулярной структуры. Так, в спектре пропускания монофталоцианина (рис. 3.2.с, кривая 1) положение указанной линии приходится на 1619  $\text{cm}^{-1}$ , а в спектре бисфталоцианина (рис. 3.2.с, кривая 2) смещается на 1617  $\text{cm}^{-1}$ .

В области 1505  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$ . При анализе спектров пропускания бисфталоцианина эрбия следует иметь в виду, что в рассматриваемом диапазоне наблюдается два пика поглощения, расположенные на 1507  $\text{cm}^{-1}$  и 1504  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ , 1321  $\text{cm}^{-1}$  и 1342  $\text{cm}^{-1}$  соответственно. В спектре пропускания монофталоцианина эрбия наблюдается пик поглощения, приходящийся на 1325  $\text{cm}^{-1}$ . Дополнительная деформационная мода проявляется в структурах типа бисфталоцианина эрбия в области 1312  $\text{cm}^{-1}$  [110]. В области 997–1009  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3.2.d) наблюдаются плоскостные колебания молекул азота, входящих в состав пиррольного кольца. В работе [116] было показано, что на положение



данной 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 наблюдаются две линии на  $964\text{ см}^{-1}$  и  $997\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.2.d). У структур трифталоцианина эрбия наблюдается всего одна линия поглощения на  $984\text{ см}^{-1}$ . Внеплоскостные колебания самого пиррольного кольца можно наблюдать на  $1126\text{ см}^{-1}$  [116, 111]. В спектральном интервале от  $1023\text{ см}^{-1}$  до  $1200\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.2.d) может наблюдаться восемь линий поглощения, отвечающих  $\text{—C—N}$  валентным колебаниям [110]. В спектральных зависимостях линии поглощения, характерные для  $\text{—C—N}$  деформационных колебаний, следуют эквидистантно друг за другом с интервалом в  $25\text{—}30\text{ см}^{-1}$ .

Линии поглощения, характеризующие валентные колебания молекулы изоиндола, можно наблюдать в области  $1455\text{ см}^{-1}$  и  $1398\div 1440\text{ см}^{-1}$ . На  $1114\text{ см}^{-1}$  в спектральных зависимостях присутствуют линии объединенных колебаний молекул изоиндола и  $\text{—C—N}$  связей [117]. Однако в этом же диапазоне располагается линия поглощения, соответствующая внеплоскостным колебаниям изоиндольной группы [116]. Следует отметить, что спектральное положение данного пика может существенно меняться при усложнении структуры молекулы.

На рис. 3.3 проиллюстрировано, как положение линии на  $1114\text{ см}^{-1}$  (трифталоцианин эрбия) смещается в сторону меньших волновых чисел при упрощении молекулярной структуры. В спектрах моно- и бисфталоцианина указанная линия располагается на  $1088\text{ см}^{-1}$  и  $1091\text{ см}^{-1}$ . Еще одна линия поглощения, характерная для молекулы изоиндола, появляется в районе  $896\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.2.d). В спектре пропускания молекулы бисфталоцианина эрбия в исследуемой области расположено два минимума пропускания на  $886\text{ см}^{-1}$  и  $902\text{ см}^{-1}$  (рис. 3.2.d). Линия, располагающаяся на  $1055\text{ см}^{-1}$ , отвечает деформационным колебаниям молекулы изоиндола [111].

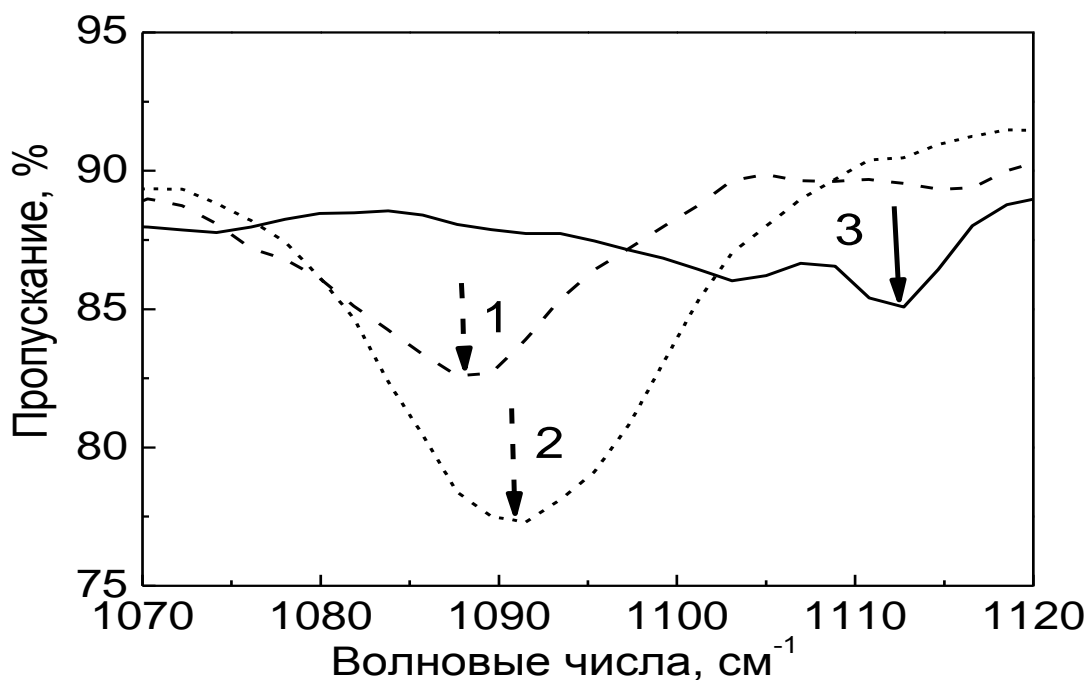


Рисунок 3.3. Фрагмент спектра пропускания в области 1070–1111  $\text{см}^{-1}$ , иллюстрирующий сдвиг линии поглощения, отвечающей объединенным колебаниям молекул изоиндола и  $-\text{C}-\text{H}$  групп. Кривая 1 – монофталоцианин эрбия; кривая 2 – бисфталоцианин эрбия; кривая 3 – трифталоцианин эрбия.

При переходе в область малых волновых чисел можно увидеть ряд линий, свойственных внеплоскостным колебаниям самой макромолекулы фталоцианина, расположенным на  $624 \text{ см}^{-1}$ ,  $689 \text{ см}^{-1}$  и  $801 \text{ см}^{-1}$ . В районе  $711 \text{ см}^{-1}$ ,  $642 \text{ см}^{-1}$  и  $744 \text{ см}^{-1}$  просматриваются линии поглощения, отвечающие мостиковым «болтающимся»  $\text{C}-\text{H}$  связям [110].

### 3.3. Спектры пропускания полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в средней ИК-области.

В ближней ИК- области спектры пропускания исследуемых образцов имеют не так много полос поглощения. Для примера на рисунке 3.4 представлены спектры пропускания полупроводниковых комплексов на основе моно-, бис- и трифталоцианинов эрбия в области волновых чисел  $4000 \text{ см}^{-1} - 40000 \text{ см}^{-1}$ .

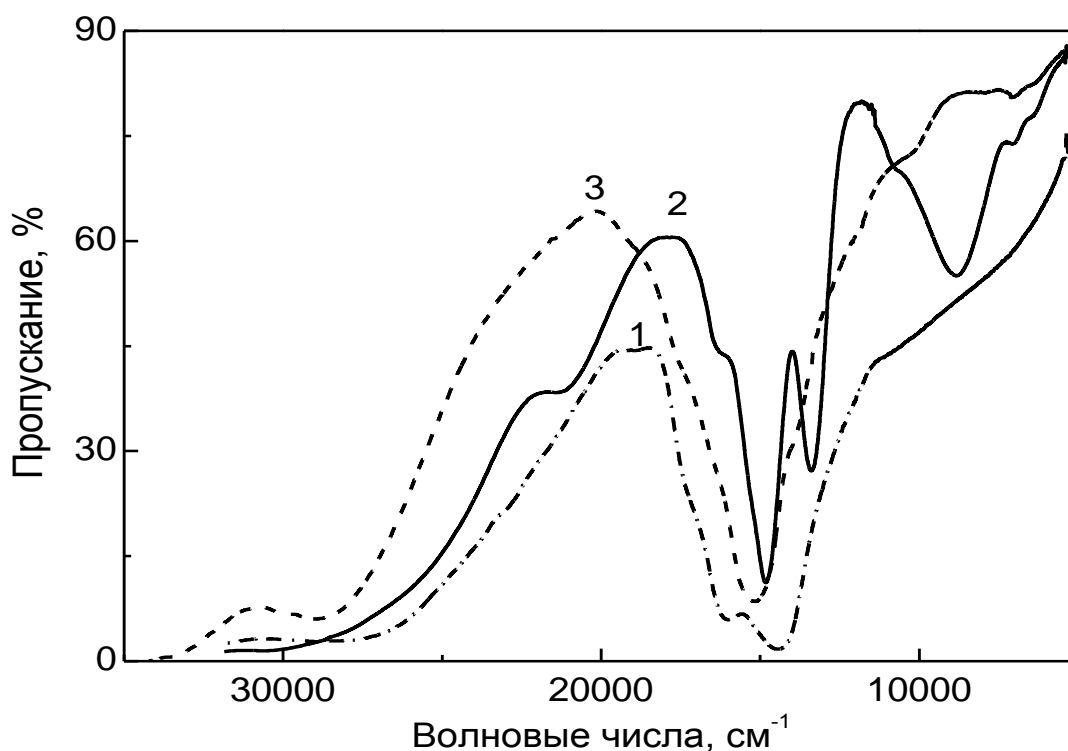


Рисунок 3.4. Спектры пропускания фталоцианиновых комплексов в ближней ИК– области спектра: кривая 1 – монофталоцианин эрбия; кривая 2 – бисфталоцианин эрбия; кривая 3 – трифталоцианин эрбия.

В представленных спектрах можно видеть пик поглощения на  $14700\text{ см}^{-1}$ , что для молекулы фталоцианина соответствует Q-полосе ( $15400 - 13300\text{ см}^{-1}$ ) [53,118]. 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  $\alpha$ -изоиндольных атомах углерода [111, 118]. Присутствие линии поглощения на длине волны  $22200\text{ см}^{-1}$  для радикальных и катионных соединений соответствует возбуждению электронов с верхней занятой орбитали  $e_1$  на вакантное место на  $a_2$  орбитали. Эта линия поглощения получила название линии Sore.

В области  $6660\text{ см}^{-1}$  ( $1.5\text{ мкм}$ ) можно видеть линию поглощения, соответствующую внутрицентровым переходам между  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  уровнями в ионах эрбия. Согласно литературным данным [68], у бисфталоцианинов редких земель в исследуемой области также может наблюдаться линия

поглощения в диапазоне от  $7700 \text{ см}^{-1}$  до  $11100 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная переходами с верхней занятой  $b_1$  орбитали на  $a_2$  орбиталь, зарядовая плотность которых также локализована на  $\alpha$ -изоиндольных атомах углерода [117]. Проведенный анализ позволяет сделать вывод, что поглощение ИК-излучения в области длин волн  $1.5 \text{ мкм}$  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 поглощения за счет переноса заряда в ближайших к центру молекулы атомах углерода 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 рисунке 3.5.

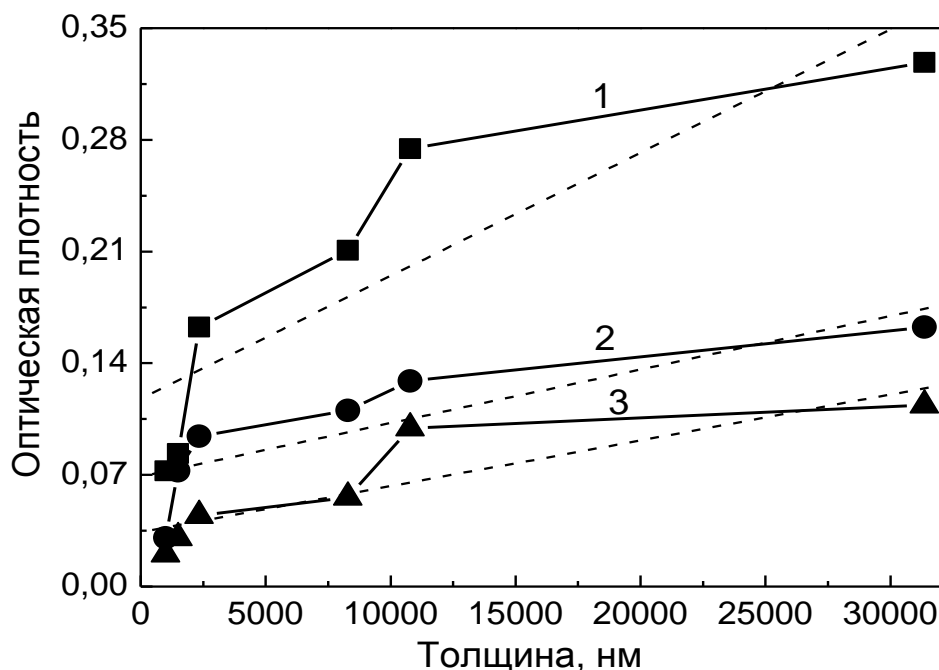


Рисунок 3.5. Зависимости поглощения света на длине волны  $\lambda = 1500 \text{ нм}$  ( $6667 \text{ см}^{-1}$ ) во фталоцианиновых комплексах: 1 – трифталоцианин эрбия; 2 – бисфталоцианин эрбия; 3 – монофталоцианин эрбия. Пунктирными линиями показаны теоретические кривые, построенные в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера.

Оптическая плотность в области длин волн 1.5 мкм при увеличении толщины исследуемых образцов имеет монотонно возрастающий характер (рис. 3.5). Зависимости оптической плотности от толщины образцов демонстрируют одинаковое поведение для трёх типов фталоцианиновых структур. Экспериментальные кривые были аппроксимированы в соответствии с законом Бугера [119]:

$$J = J_0 \exp(-\alpha l), \quad (10)$$

где  $J_e$  – интенсивность излучения, прошедшего через образец,  $J_0$  – интенсивность излучения, исходящего от источника,  $l$  – толщина образца,  $\alpha$  – значение коэффициента поглощения.

Оценка величины коэффициента поглощения на длине волны 1.5 мкм дает значения:  $\alpha = 7.4 \times 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$  для комплексов трифталоцианина эрбия,  $\alpha = 3.25 \times 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$  для комплексов бисфталоцианина эрбия и  $\alpha = 2.75 \times 10^{-6} \text{ нм}^{-1}$  для монофталоцианина эрбия. Таким образом, значение коэффициента поглощения для полупроводниковых структур на основе трифталоцианина эрбия превышает значение величины поглощения 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. Различие в значениях коэффициентов поглощения у моно- и бисфталоцианинов эрбия, по всей вероятности, объясняется собственным поглощением лиганда в исследуемой области спектра.

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

#### *3.4. Спектры комбинационного рассеяния полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов*

Для более подробного анализа вибронных свойств рассматриваемых молекулярных комплексов было проведено изучение эффекта комбинационного рассеяния света в исследуемых структурах.

На рисунках 3.6 и 3.7 представлены типичные спектры комбинационного рассеяния света для моно- и трифталоцианина (кривые 1 и 2).

В области больших рамановских сдвигов пики КРС исследуемых комплексов наблюдаются на фоне широкого максимума фотолюминесценции (ФЛ), возникающей при электронных переходах в ионах эрбия вследствие перехода из состояния  $^4G_{11/2}$  [120, 121]. В планарных структурах типа монофталоцианина эрбия этот максимум располагается вблизи частоты  $2450 \text{ см}^{-1}$ . 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  $3300 \text{ см}^{-1}$ .

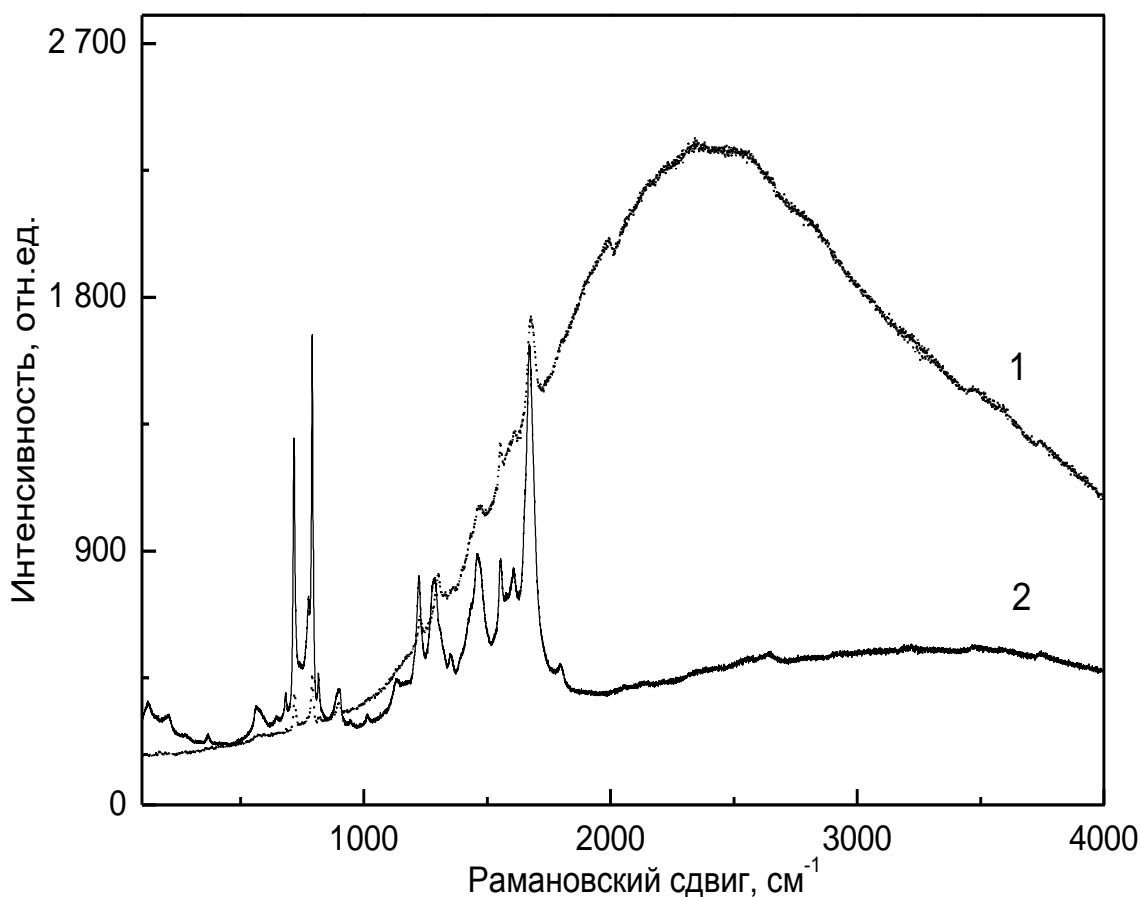


Рисунок 3.6. Спектры комбинационного рассеяния света фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне  $100\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ : кривая 1 – спектр монофталоцианина эрбия; кривая 2 – спектр трифталоцианина эрбия.

Узкие пики комбинационного рассеяния в монофталоцианине эрбия, расположенные на  $1676\text{ см}^{-1}$ ,  $1609\text{ см}^{-1}$  и  $1551\text{ см}^{-1}$ , соответствуют валентным колебаниям атомов бензольных колец [110,116,121]. Еще один тип колебаний, относящийся к бензольным кольцам, проявляется в области  $945\text{ см}^{-1}$ . Это – внеплоскостные колебания бензольного кольца [116]. Такие колебания проявляются, в основном, в сэндвичеподобных структурах типа бис- и трифталоцианинов [116,121,122]. В спектрах комплексов монофталоцианинов эрбия (рис. 3.6 и рис. 3.7, кривая 1) указанные пики отсутствуют.

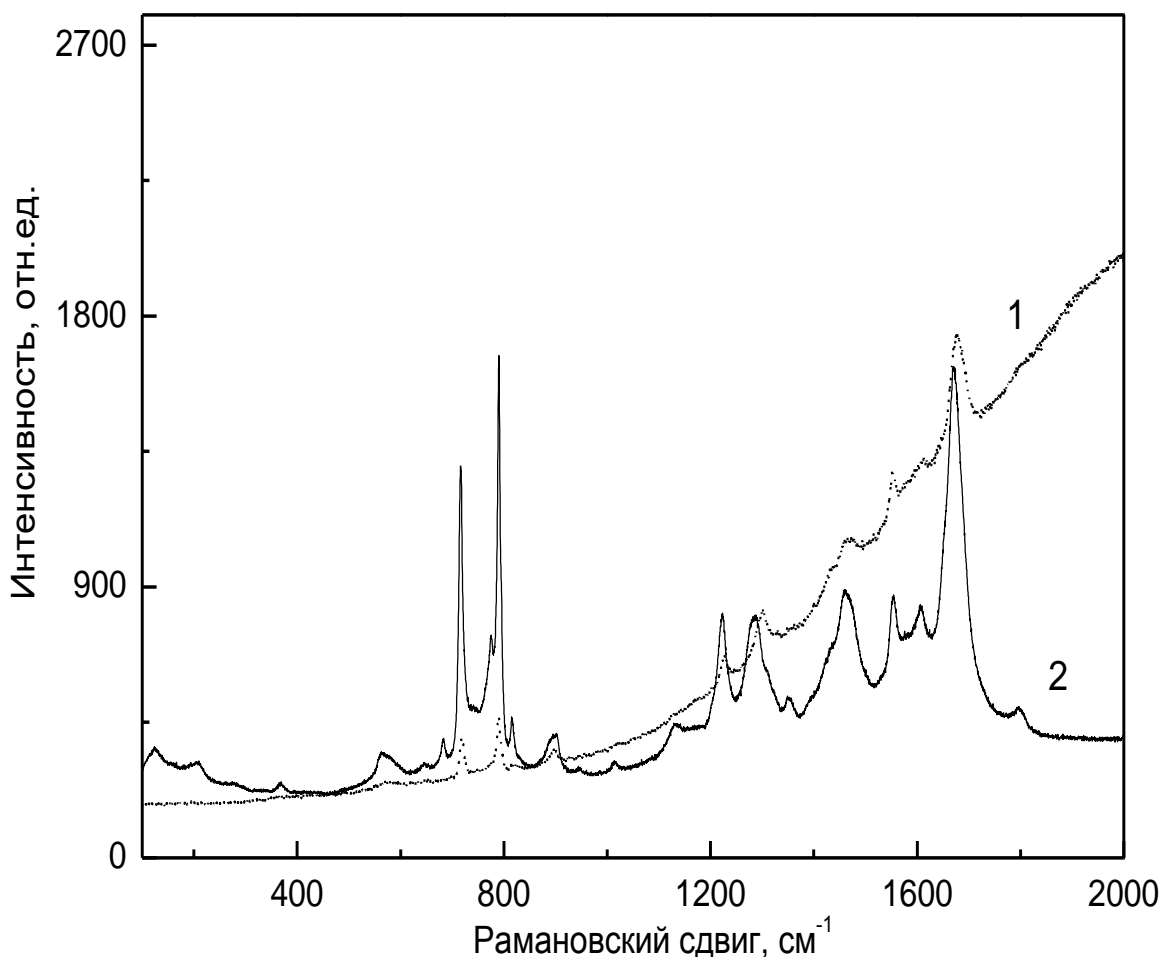


Рисунок 3.7. Спектры комбинационного рассеяния света фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне  $100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ : кривая 1 – спектр монофталоцианина эрбия; кривая 2 – спектр трифталоцианина эрбия.

При переходе к меньшим волновым числам регистрируются линии,

характерные для колебаний  $\text{C}=\text{C}$ – пиррольного кольца на частотах  $1461\text{ см}^{-1}$  и  $1350\text{ см}^{-1}$  [116]. В структурах типа трифталоцианина в области  $1130\text{ см}^{-1}$  виден пик, отвечающий внеплоскостным колебаниям пиррольного кольца. Пик  $1350\text{ см}^{-1}$ , согласно [110], может также отвечать деформационным колебаниям в бензольных кольцах.

Вибронные свойства изоиндольной группы проявляются в присутствии пика  $1432\text{ см}^{-1}$ , характерного для валентных колебаний [110].

Плоскостные деформационные колебания углерод–водородных связей обнаруживают своё присутствие в появлении линий:  $1302\text{ см}^{-1}$ ,  $1222\text{ см}^{-1}$ ,  $1112\text{ см}^{-1}$ . Пик на  $1302\text{ см}^{-1}$  присутствует только в плоскостных структурах типа монофталоцианина. В трифталоцианине эрбия указанная линия не наблюдается [110, 121, 122].

Кроме того, деформационные колебания углерод–водородных связей могут представлять набор пиков в области волновых чисел  $1285\text{ см}^{-1}$  и  $897\text{ см}^{-1}$ . Однако данные линии обусловлены, скорее всего, вибронными свойствами молекул периферийных заместителей, в случае рассматриваемых комплексов – моно- и трифталоцианина эрбия. Причиной появления указанных линий комбинационного рассеяния в данном диапазоне волновых чисел могут оказывать бутильные заместители [121].

Мостиковые колебания, характерные для комбинации атомов  $\text{C}=\text{N}$ , проявляются в виде трёх пиков КРС на частотах  $788\text{ см}^{-1}$ ,  $775\text{ см}^{-1}$  и  $718\text{ см}^{-1}$  [116, 110].

Внеплоскостным колебаниям самого фталоцианинового кольца соответствуют линии  $816\text{ см}^{-1}$ ,  $683\text{ см}^{-1}$ ,  $643\text{ см}^{-1}$ ,  $561\text{ см}^{-1}$  и  $570\text{ см}^{-1}$  [110]. Последний пик присутствует в спектре плоскостных структур монофталоцианина эрбия. В структурах типа трифталоцианина эрбия пик  $570\text{ см}^{-1}$  не наблюдается.

Как показано в работах [121, 122], в области больших рамановских сдвигов в спектрах трифталоцианина эрбия (рис. 3.7, кривая 2) наблюдается серия из четырех пиков:  $366\text{ см}^{-1}$ ,  $279\text{ см}^{-1}$ ,  $208\text{ см}^{-1}$  и  $122\text{ см}^{-1}$ . Пики



расположены почти эквидистантно друг за другом. Среднее расстояние между ними составляет примерно  $79 \text{ см}^{-1}$ . Появление указанных максимумов в спектре комбинационного рассеяния света в трифталоцианинах эрбия является следствием влияния электростатического взаимодействия параллельно расположенных молекул фталоцианиновых лигандов друг с другом и с ионами лантанидов (в нашем случае – с эрбием).

В работе [110] показано, что в спектрах КРС сэндвичеобразных структур типа бисфталоцианинов редкоземельных металлов может возникать пара линий, расположенных на расстоянии  $70 \text{ см}^{-1}$  друг от друга. Частоты этих линий соответствуют границе среднего и дальнего инфракрасного диапазонов. Такие пики отвечают слабым внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец. В спектре КРС планарных структур типа монофталоцианина эрбия указанной последовательности пиков не наблюдается (рис. 3.7, кривая 1). Данное обстоятельство позволяет предположить, что положение наблюдаемых в нашей работе четырёх 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  $122 \text{ см}^{-1}$ ,  $208 \text{ см}^{-1}$ ,  $279 \text{ см}^{-1}$ ,  $366 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС комплексов фталоцианина эрбия характерно для сэндвичеобразных структур типа трифталоцианина эрбия.

## **Глава 4. Электрический транспорт в полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов.**

### *4.1. Исследование проводимости полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов*

Наблюдаемые изменения в спектральных зависимостях комбинационного рассеяния света позволяют предположить, что в системе электронных уровней в молекулярных комплексах типа трифталоцианина могут образовываться дополнительные энергетические состояния, что

должно отражаться на электрофизических свойствах исследуемых образцов, таких как величина удельного сопротивления и зависимость проводимости на постоянном токе от температуры.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых образцов оставались линейными во всем температурном диапазоне. Значение удельной электропроводности ( $\sigma$ ) фталоцианиновых комплексов эрбия, измеренное в вакууме при давлении  $P=10^{-2}$  Па, составило  $2 \times 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  при комнатной температуре. При атмосферном давлении значение  $\sigma$  изменяется на порядок и составляет  $\sim 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ , в то время как у полупроводниковых структур типа монофталоцианина различие в значениях электропроводности, измеряемой в вакууме и в окружающей атмосфере, может достигать трёх порядков [97]. Наблюдаемое различие в значениях проводимости в вакууме и в воздушной атмосфере можно объяснить наличием в последнем случае активных молекул кислорода ( $\text{O}_2^-$ ) и гидроксигрупп ( $\text{OH}^-$ ), 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 физисорбируются [123] 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. 4.1. Данные зависимости демонстрируют активационный характер и могут быть описаны следующим выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a / kT), \quad (11)$$

где  $\sigma_0$  – параметр, зависящий от структуры и типа полупроводника;  $E_a$  – энергия активации;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура. Полученные

значения энергии активации для структур моно-, бис- и трифталоцианина эрбия, содержащих бутиловые периферийные заместители, составили 0.65 эВ, 0.58 эВ и 0.12 эВ соответственно.

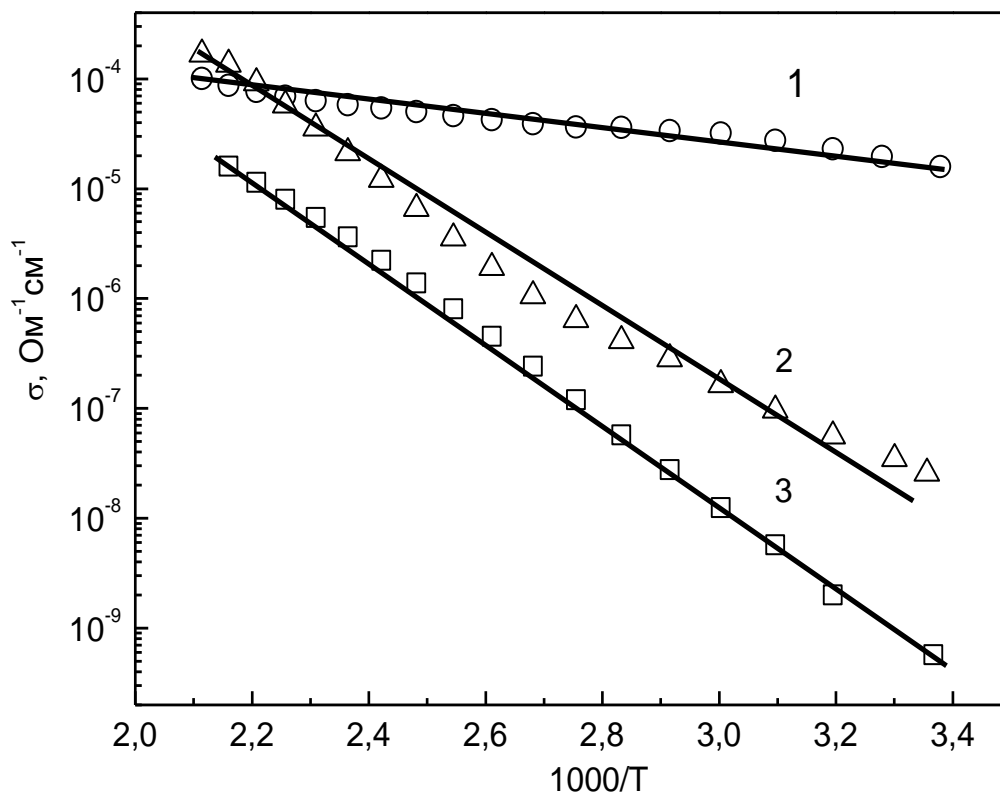


Рисунок 4.1. Температурные зависимости электропроводности образцов полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного фталоцианина, содержащего ионы эрбия, от обратной температуры: кривая 1 – трифталоцианин эрбия; кривая 2 – бисфталоцианин эрбия; кривая 3 – монофталоцианин эрбия.

Известно, что в структурах типа фталоцианина величина запрещенной зоны может достигать значений 1–2 эВ [124]. В работе [68] показано, что в сложных структурах типа бисфталоцианина величина энергии 1 эВ соответствует электронному переходу из высшей заполненной молекулярной орбитали на низшую незаполненную орбиталь, а разность энергий, отвечающих электронному переходу между молекулярными орбиталями  $e_1$  и  $e_3$ , получившему название «полосы переноса заряда», согласно [68],

оценивается как 2 эВ. В работе [125] приведены похожие по порядку величины значения энергий активации носителей заряда, полученные из исследований  $\alpha$ -фотометрических свойств. Согласно [125], в структурах типа монофталоцианина меди величины энергий активации носителей заряда могут составлять  $(58-65) \times 10^{-3}$  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 [125] высказывают гипотезу, что данное значение регламентируется величиной флуктуаций электростатического потенциала, возникающей в образцах из-за наличия заряженных ионов  $O_2^-$  и  $Pc^-$ . Однако в работе [105] сообщается, что синтезированные молекулы трифталоцианина в своём основном состоянии являются нейтральными; а полученная из температурных зависимостей удельной электропроводности (рис. 4.1) энергия активации больше указанных в [125]. 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 лиганду ( $Pc^-$ ) 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, – это соответствовало бы появлению нескольких участков с разными значениями энергии активации. Экспериментально, однако, этого не наблюдается (рис. 4.1).

Описанные выше экспериментальные данные оставляют в стороне вопрос о природе тех электронных уровней, по которым осуществляется перенос носителей тока в органических полупроводниковых структурах на основе фталоцианиновых комплексов. Так как для тепловых переходов не существует каких-либо правил запрета, то при термическом возбуждении органического вещества  $\pi$ -электроны его молекул занимают с какой-то плотностью все уровни, лежащие выше невозбужденного синглетного уровня. Населенность уровней зависит от энергии, требуемой для возбуждения, приводящего к переходу электрона на данный уровень с основного, и убывает по мере возрастания этой энергии. В случае комплексов монофталоцианина проводимость могла бы осуществляться электронами, находящимися на любом из этих возбужденных уровней. В литературе, посвященной органическим полупроводникам, обсуждаются лишь две возможности – проводимость по синглетному возбужденному уровню и проводимость по триплетному уровню. Однако для сложных структур из трифталоцианина эрбия в переходах носителей заряда могут принимать участие и лежащие близко к синглетным или триплетным уровням вибронные уровни.

Монотонная зависимость 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 рисунке 4.2 представлена зависимость величины энергии активации от количества структурных единиц (т.е. молекул фталоцианинового лиганда) в молекуле. Из полученной зависимости можно видеть, что при усложнении молекулярной структуры образцов наблюдается резкое падение сопротивления и уменьшение энергии, необходимой носителю заряда для перехода в возбужденное состояние. В [126] высказано предположение, что структуры на основе комплексов из бутилзамещенных трифталоцианинов эрбия (БТЭ-комплексы) могут обладать собственной проводимостью

вследствие наличия многоцентровых связей, характеризующихся делокализацией  $\pi$ -электронов и проявлением коллективного электронного взаимодействия по системе сопряжения [126].

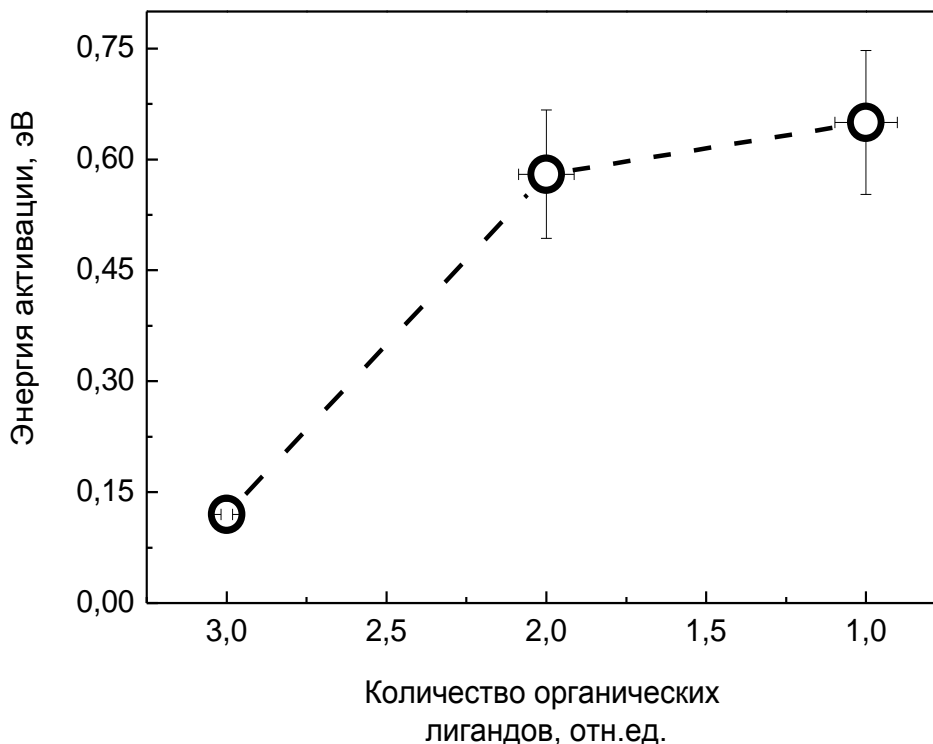


Рисунок 4.2. Зависимость энергии активации носителей заряда от количества структурных единиц.

Делокализация электронов сопровождается выигрышем энергии, называемой энергией сопряжения. Это приводит, в частности, к уменьшению энергетической щели между основным и низшим возбужденным состояниями  $\pi$ -электронов по мере увеличения числа сопряженных связей в молекуле.

При перемещении носителей тока в процессе проводимости путь их складывается из участков движения внутри молекул и участков межмолекулярного переноса. В проведенных исследованиях рассматривались структуры с аморфной фазой, но из литературных данных известно, что близость энергий активации для органических

полупроводников указывает на определяющую для электропроводности роль внутримолекулярных процессов [89,90]. В тоже время могут наблюдаться различия в величине проводимости у соединений, для которых  $\pi$ -электронные системы тождественны, но условия межмолекулярного переноса различны [127]. На рис. 4.3 для примера показана структура гетеролептического трифталоцианина европия и лютеция с хлором и бутильными заместителями на периферии.



Рисунок 4.3. Снимок структуры гетеролептического трифталоцианина европия и лютеция с хлором и бутильными заместителями на периферии, нанесенного на поверхность кварцевого стекла.

Как видно из данных микроскопии, исследуемая структура представляет собой аморфную фазу, состоящую из молекулярных образований и пустот. Последние обязаны своим происхождением жидкому растворителю на этапе нанесения образцов на подложку. Они могут образовываться при испарении молекул растворителя. Отсутствие дальнего порядка является причиной слишком высокого значения сопротивления при комнатной температуре.

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 [126]. В полупроводниковых структурах типа трифталоцианинов возможны, как зонный механизм проводимости, так и прыжковый.

Особенности проводимости в органических полупроводниках пытаются объяснить в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, то есть, когда проводимость обеспечивается, 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.

#### *4.2. Частотные исследования проводимости полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов*

Дополнительную информацию о механизмах проводимости в полупроводнике можно получить, исходя из исследований частотных зависимостей полного сопротивления (импеданса).



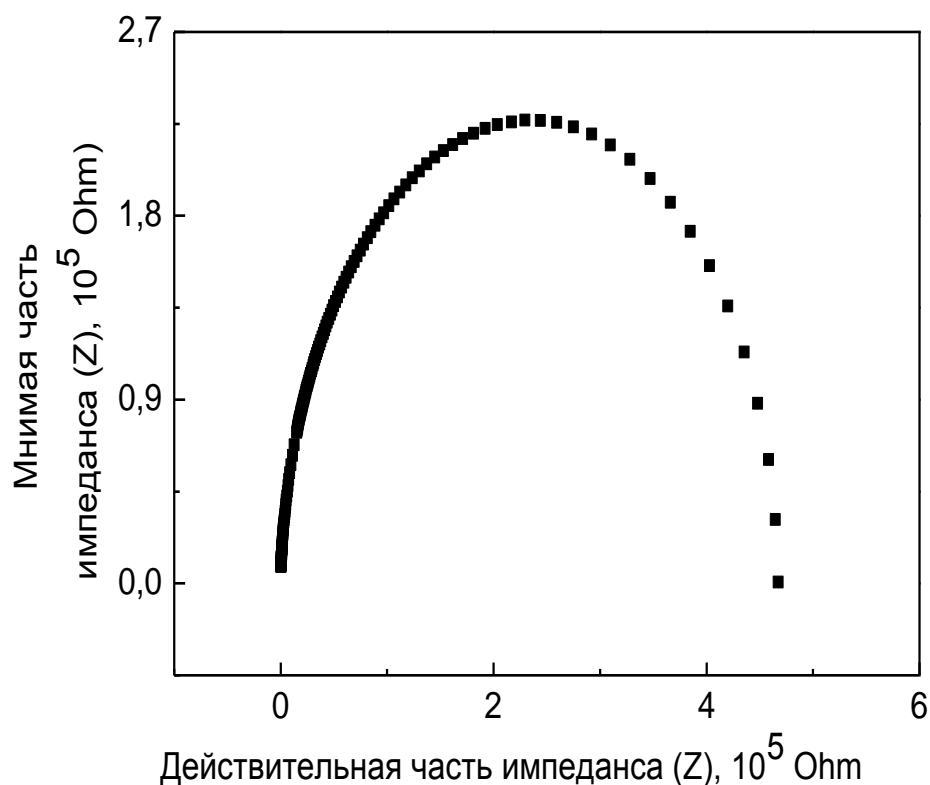


Рисунок 4.4. Годограф импеданса для образцов бутилзамещенного трифталоцианина эрбия.

Годограф импеданса для исследованных образцов имеет вид полуокружности (рис. 4.4 и рис. 4.5), т.е. эквивалентная схема образцов представляет собой параллельную RC-цепочку, а реальная и мнимая части импеданса  $Z'$ ,  $Z''$  зависят от параметров этой цепочки следующим образом:

$$Z' = \frac{R_p}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} \quad (12)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 R_p^2 C_p^2} \quad (13)$$

$$Z'(\omega = 0) = R_p \quad (14)$$

$$\omega_0 = \frac{1}{R_p C_p} \quad (15)$$

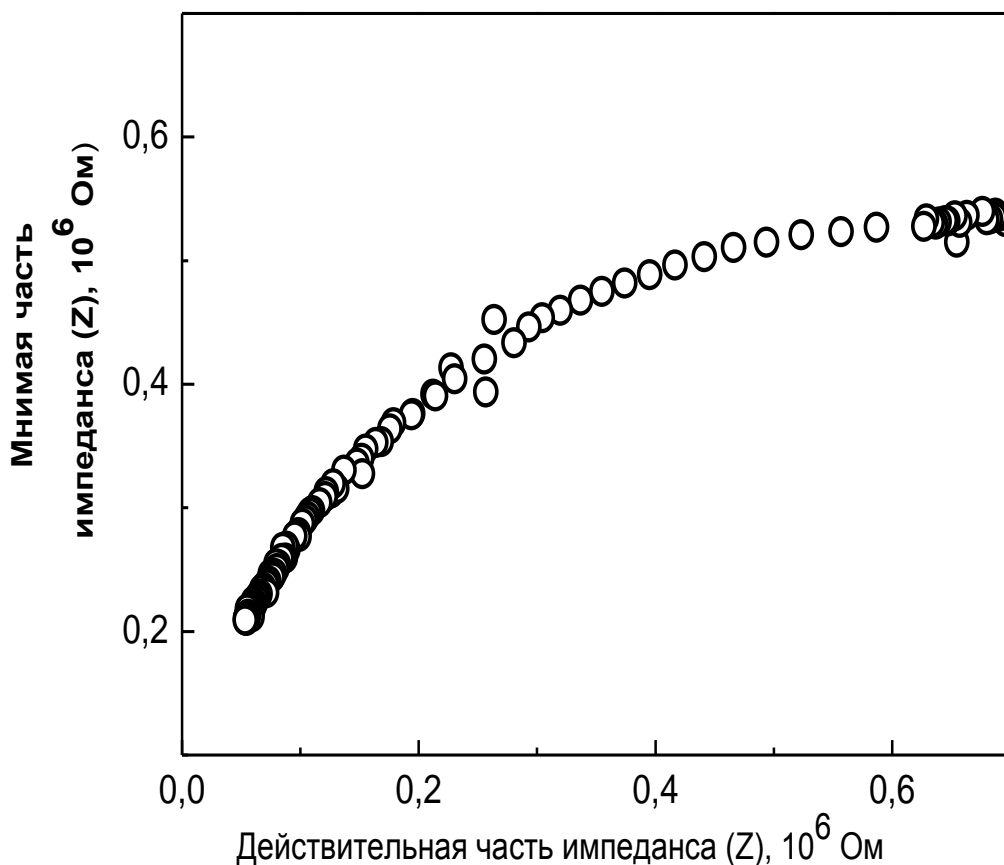


Рисунок 4.5. Годограф импеданса для твердотельных пленок бисфталоцианина эрбия.

Таким образом, с помощью соотношений (12)–(15) можно из зависимостей  $Z'(\omega)$ ,  $Z''(\omega)$  получить информацию о параметрах цепочки. Для образца трифталоцианина эрбия значения параметров оказались равными  $R_p \approx 5 \times 10^5 \Omega$ ,  $C_p \leq 0.03 \text{ нФ}$ , а для твердотельных пленок из бисфталоцианина эрбия (рис. 4.5 и рис. 4.6)  $R_p \approx 1,2 \times 10^6 \Omega$ ,  $C_p \geq 30 \text{ нФ}$ .

Интерпретация годографа в органических полупроводниках довольно сложна, поскольку в полученные данные могут давать существенный вклад процессы, происходящие на границах образца, на его поверхности, а также существует вероятность возможного влияния контактов на полученные результаты. Тем не менее, из результатов анализа частотных зависимостей проводимости можно получить информацию об электронных переходах в исследуемой структуре.

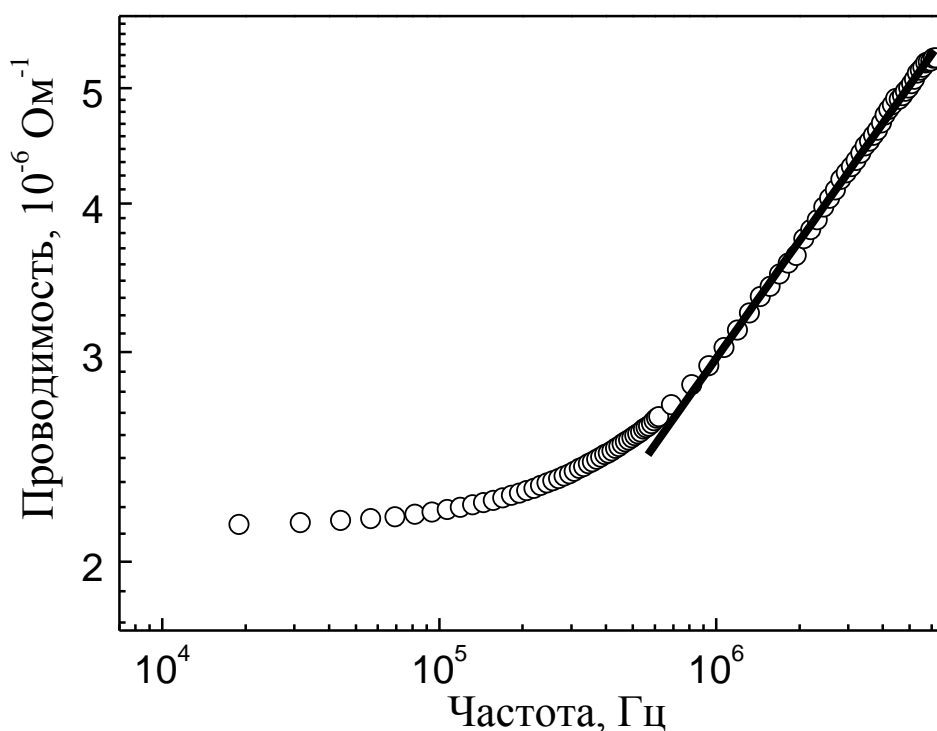


Рисунок 4.6. Частотная зависимость действительной части импеданса ( $Z$ ) твердотельных пленок из бисфталоцианина эрбия.

Частотная зависимость реальной части импеданса описывается формулой:

$$\sigma(\omega) = \omega^S, \quad (16)$$

причем  $S$  принимает значение 0.36 для структур на основе трифталоцианина эрбия и 0.11 для твердотельных пленок на основе бисфталоцианина эрбия. Полученные величины параметра не совпадают с теми, которые характеризуют прыжковый механизм переноса носителей заряда, а это может означать присутствие зонной структуры в исследуемых полупроводниковых материалах.

## Глава 5. Фотолюминесценция полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов.

Спектр фотолюминесценции структур, состоящих из свободных лигандов (безметалльного монофталоцианина) (рис. 5.1) представляет собой широкую полосу с тремя различимыми максимумами на длинах волн 888 нм (1.4 эВ), 760 нм (1.6 эВ) и 708 нм (1.75 эВ) соответственно. Аппроксимация

экспериментальной кривой тремя лоренцианами позволила установить, что наибольший вклад в наблюдаемые зависимости сигнала ФЛ в красной области дает максимум, расположенный на 880 нм, а максимум ФЛ в области 760 нм имеет максимальную интенсивность.

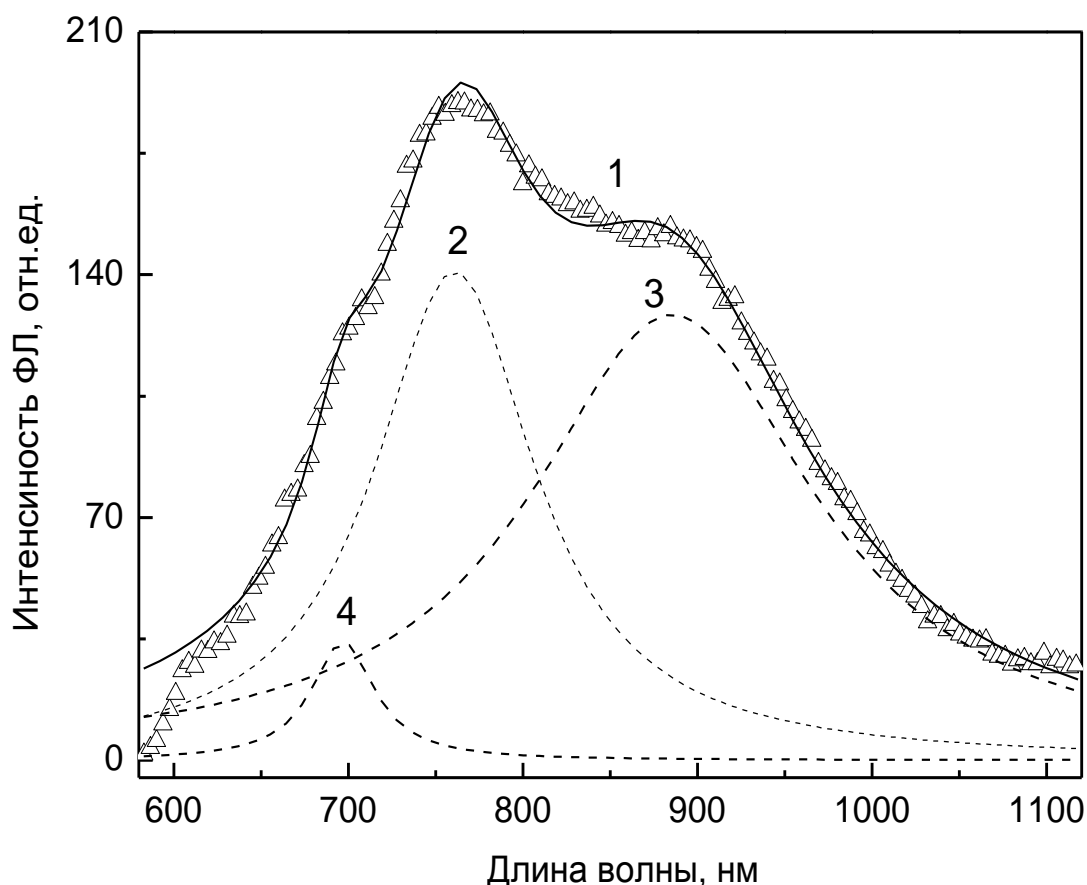


Рисунок 5.1. Результат теоретической подгонки экспериментального спектра ФЛ бутилзамещенного монофталоцианина: кривая 1 – теоретическая спектральная зависимость ФЛ; кривые 2,3,4 – подгоночные кривые Лоренца.

В работе [77] были получены спектры ФЛ, состоящие из двух пиков, расположенных на 980 нм и 1100 нм. Также было показано, что в молекулярных фталоцианиновых структурах, напыленных на сапфировую подложку, вариация состава и структуры образцов могут влиять на спектральное положение максимумов ФЛ. В спектрах ФЛ, полученных в данной работе, существование максимума средней интенсивности на длине волны 888 нм можно объяснить молекулярной люминесценцией ( $S_1'-S_0$ ) или

появлением эксимерного состояния [77].

Пик в области 760 нм может появляться вследствие эмиссии первого синглетного экситонного состояния [77], а максимум ФЛ, располагающийся на длине волны 708 нм, может проявляться в ходе электронных переходов с одной молекулярной орбитали на другую внутри самой молекулы по аналогии с межзонными переходами в кристаллических полупроводниках.

Для детального анализа природы возникновения высокоэнергетичного пика на 1.75 эВ (708 нм) был проведен сравнительный анализ спектральных зависимостей пропускания и сигнала фотолюминесценции в образцах бутилзамещенного монофталоцианина. Экспериментальные результаты представлены на рис. 5.2. Для удобства сравнения спектры фотолюминесценции и пропускания приведены на одном рисунке. Значительное падение интенсивности в спектральной зависимости пропускания бутилзамещенных монофталоцианиновых комплексов соответствует электронному переходу между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) ( $b_1$ ) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) ( $e_3$ ) фталоцианинового лиганда, которые преимущественно локализованы на  $\alpha$ -изоиндольных атомах углерода [77]. В литературе эта линия поглощения получила название Q-полосы; её спектральное положение в молекулах монофталоцианина приходится на 690 нм [53,68]. В спектрах исследуемых структур монотонное уменьшение интенсивности пропускания начинается уже с 850 нм.

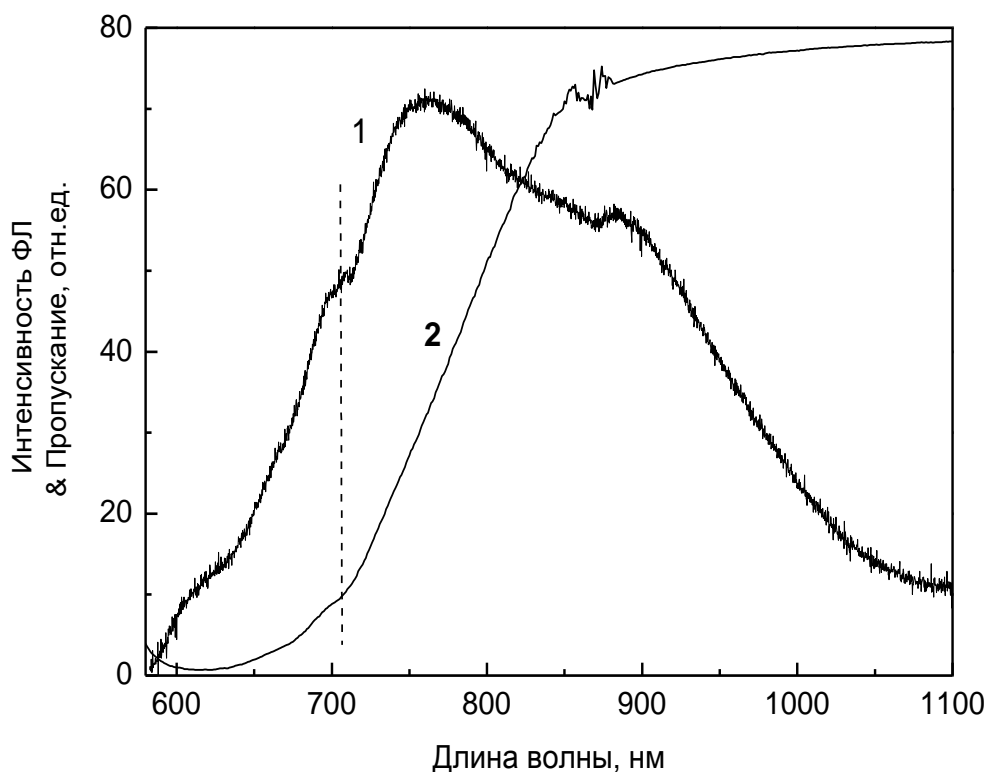


Рисунок 5.2. Спектральные зависимости ФЛ (кривая 1) и пропускания (кривая 2) полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного безметального монофталоцианина.

Уменьшение интенсивности пропускания в спектральном диапазоне от 850 нм до 620 нм свидетельствует о возможном вкладе в поглощение электромагнитного излучения двух процессов: образование молекулярного экситона в первом синглетном состоянии и переход между НСМО и ВЗМО. Переход между НСМО и ВЗМО является причиной появления максимума фотолюминесценции в диапазоне 706 нм. По соотношению интенсивностей сигналов ФЛ можно сделать вывод, что основной вклад в поглощение электромагнитного излучение в видимом диапазоне длин волн дает образование экситонных состояний в молекуле фталоцианина.

При понижении температуры до 4 К интенсивности сигналов ФЛ на длинах волн 708 нм и 760 нм увеличивается в 2.4 раза и в 1.5 раза соответственно (рис. 5.3). При этом положение максимума ФЛ, обусловленного экситонным состоянием, претерпевает незначительное

смещение с 760 нм при  $T = 300\text{K}$  до 752 нм при гелиевой температуре, в то время как спектральное положение максимума ФЛ, отвечающего переходу между молекулярными орбиталями, не изменяется. Значительное смещение в коротковолновую часть спектра наблюдается у длинноволнового пика, характеризующего эксимерное состояние. Также было обнаружено, что при уменьшении температуры интенсивность максимума ФЛ, располагающегося на 850 нм, возрастает в 2 раза.

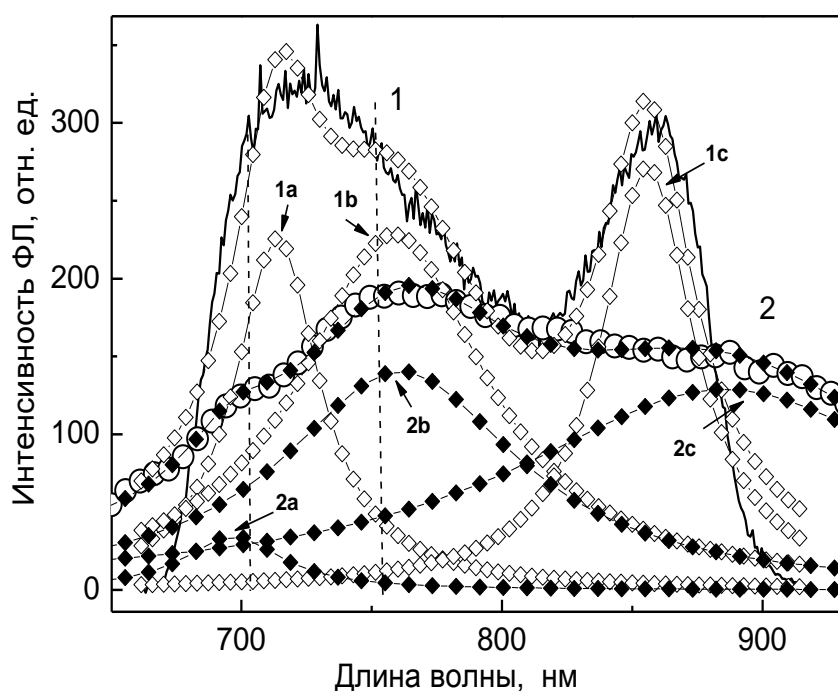


Рисунок 5.3. Спектры фотолюминесценции образца безметалльного монофталоцианина, полученные при разных температурах измерения: кривая 1 –  $T=4\text{ K}$ ; кривая 2 –  $T=300\text{ K}$ . Кривые 1a, 1b, 1c, 2a, 2b и 2c представляют собой теоретические подгоночные кривые (лоренцианы).

При внедрении в молекулу фталоцианина ионов эрбия и лутеция в качестве комплексообразователей в спектрах фотолюминесценции (рис. 5.4) появляется дополнительный максимум в области 660 нм (1.87 эВ), который соответствует переходу в ионах лантанидов с уровня  $4F_{9/2}$  [95]. В структурах типа монофталоцианина лутеция также проявляется дополнительный

максимум на 606 нм (2.04 эВ). Отсутствие экстремумов в области больших энергий в спектре фотолюминесценции безметалльного фталоцианина позволяет связать высокоэнергетические линии фотолюминесценции именно с атомами лантанидов. Следует отметить, что в спектрах соединений, содержащих комплексообразователи, линия, отвечающая переходу ВЗМО → НСМО, отсутствует.

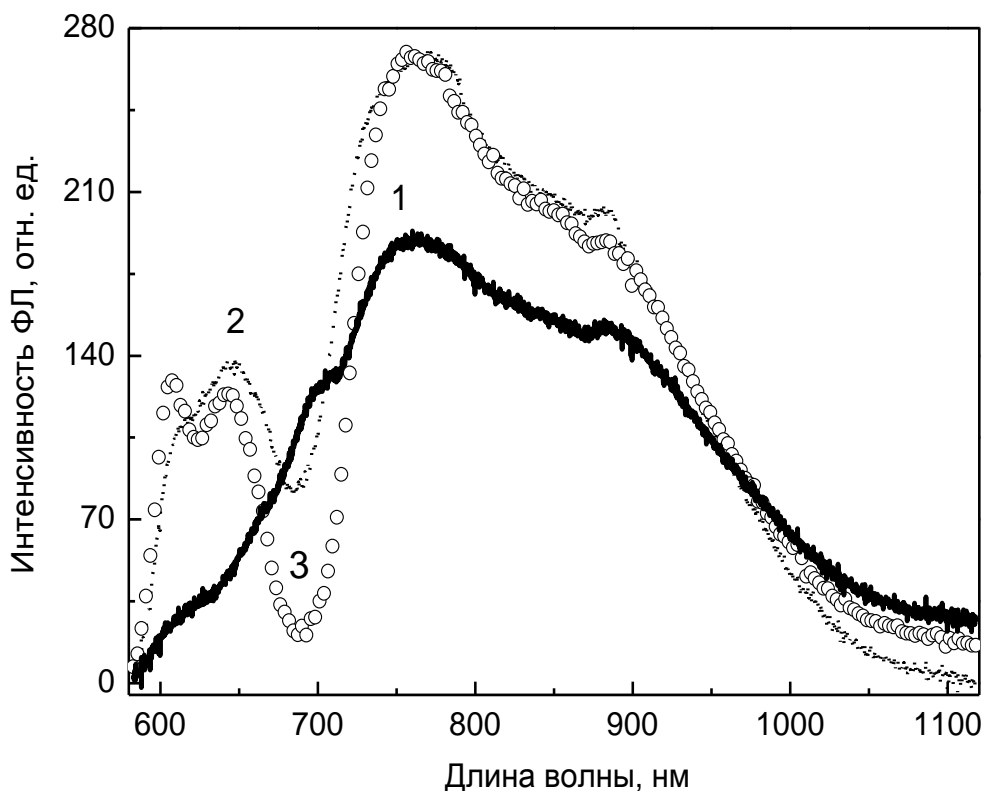


Рисунок 5.4. Спектры ФЛ полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов: кривая 1 – безметалльный монофталоцианин; кривая 2 – монофталоцианин эрбия; кривая 3 – монофталоцианин лютеция.

При переходе от планарной структуры монофталоцианина к сэндвичеобразной структуре типа бис- и трифталоцианина наблюдается резкое ухудшение сигналов люминесценции, связанных с экситонными состояниями самой молекулы (рис. 5.5). Из приведенных на рисунке 5.5 спектральных зависимостей сигнала ФЛ видно, что в структурах типа бисфталоцианина интенсивность максимумов на 888 нм (1.4 эВ), 760 нм (1.6



эВ) уменьшается в 1.80 и 2.24 раза соответственно (рис. 5.5, кривая 2). Однако интенсивность максимума, обусловленного электронными переходами между энергетическими уровнями иона эрбия (1.87 эВ), увеличивается в 1.4 раза.

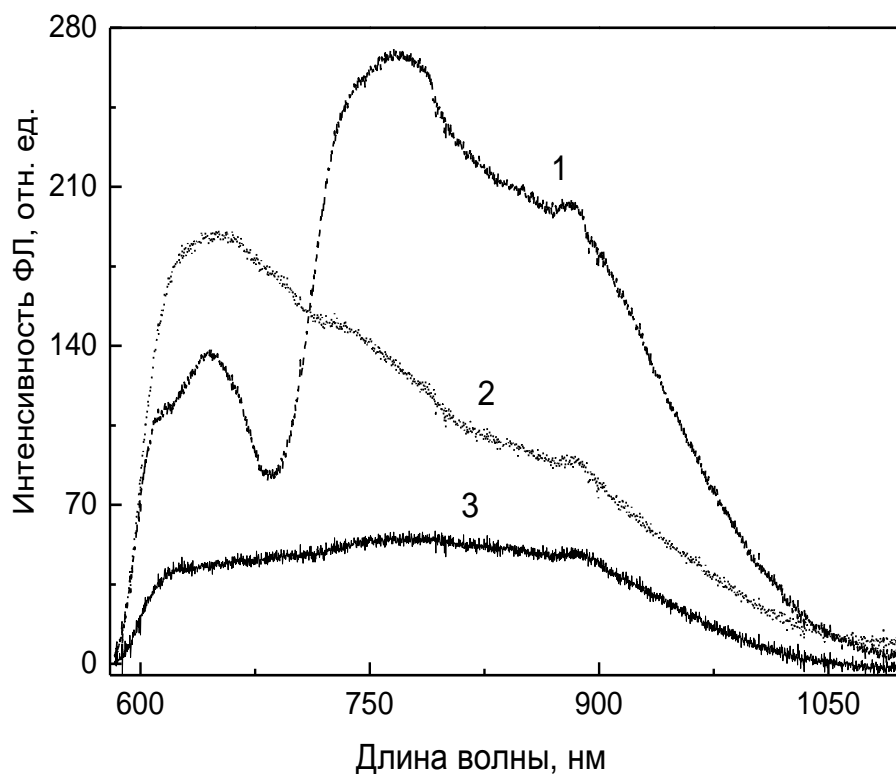


Рисунок 5.5. Спектры ФЛ полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов, содержащих эрбий: кривая 1 – монофталоцианин; кривая 2 – бисфталоцианин; кривая 3 – трифталоцианин.

В образцах типа трифталоцианина эрбия наблюдается все три максимума, располагающиеся на 1.4 эВ; 1.6 эВ и 1.87 эВ с одинаковыми значениями интенсивности. Однако, в таких сложных сэндвичеобразных структурах, как трифталоцианин, абсолютное значение интенсивности в максимумах ФЛ в 3, 4 и 5 раз меньше по сравнению со значениями интенсивностей в спектрах планарного монофталоцианина.

Наличие бутильных комплексов в молекулярной структуре всех трех типов органических молекул исключает возможность влияния алкильных

периферийных заместителей на наблюдаемые люминесцентные свойства.

Следует также отметить, что в спектрах фотолюминесценции сэндвичеобразных структур типа бис- и трифталоцианина эрбия максимум на 708 нм (1.75 эВ) отсутствует также как и в случае внедрения комплексообразователя, – это позволяет сделать вывод о том, что образование координационных связей в органических лигандах препятствует переходу ВЗМО → НСМО.

## **Глава 6. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением плотности заряда.**

### *6.1. Оптические свойства полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением плотности заряда.*

Полупроводниковые структуры, состоящие из молекул бис- и трифталоцианина, в которых на параллельных лигандах фталоцианина находятся периферийные заместители, содержат соединения или атомы с большой разницей в электроотрицательности.

Такие комплексы интересны своими свойствами, поскольку в них изначально в процессе синтеза создается несимметричное распределение зарядовой плотности, что превращает сложную молекулу в большой диполь. Данные соединения являются новыми, поскольку схему их синтеза удалось отработать сравнительно недавно. В представленной работе изучались образцы бис- и трифталоцианина, содержащие лютетий и европий в качестве комплексообразователя, а на периферии двух плоскопараллельных фталоцианиновых колец были расположены атомы хлора и молекулы бутила (трифталоцианин) или терт-бутила (бисфталоцианин). Для краткости по ходу дальнейшего изложения материала образцы бисфталоцианина лютетия с хлором и терт-бутилом будут носить название «заряженного бисфталоцианина», а образцы из трифталоцианина с лутецием и европием

назовем «заряженный трифталоцианин».

На рисунках 6.1–6.4 представлены спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного трифталоцианина в диапазоне волновых чисел от  $7000\text{ см}^{-1}$  до  $700\text{ см}^{-1}$ .

Как уже отмечалось в пункте 3.2, в диапазоне, близком к ближней ИК-области, могут возникать минимумы пропускания, причина появления которых связана с адсорбированными из атмосферы парами воды, углекислого газа или кислорода.

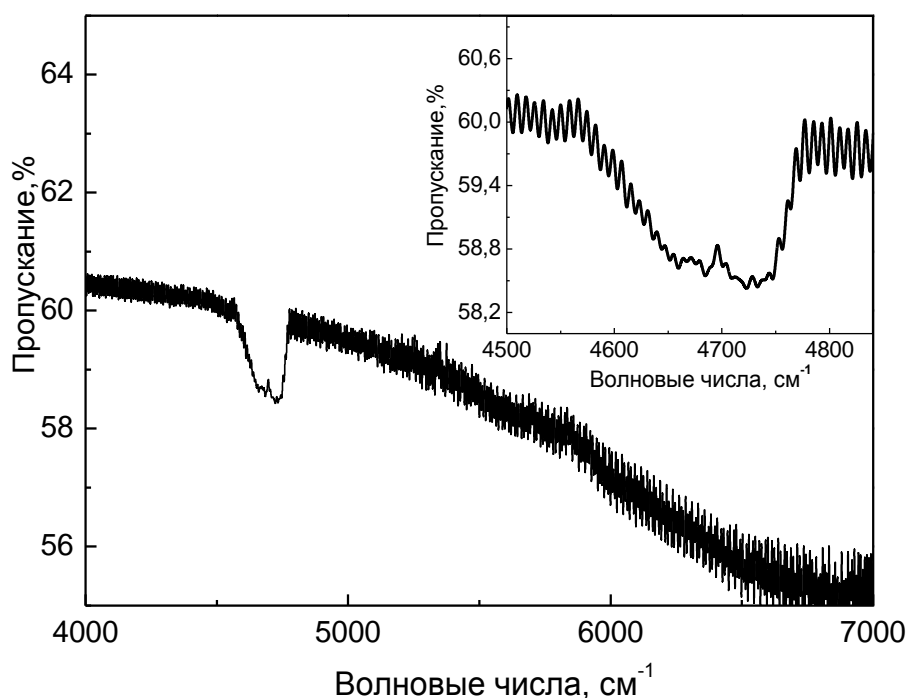


Рисунок 6.1. Спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного трифталоцианина в области  $4000\div 7000\text{ см}^{-1}$ .

В случае полупроводниковой структуры на основе заряженного трифталоцианина с европием и лутецием в качестве комплексообразователей указанная особенность проявляется в виде двух линий поглощения на  $4670\text{ см}^{-1}$  и  $4733\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.1).

В диапазоне  $2800\div 3100\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.2) можно наблюдать четыре линии поглощения на  $2957\text{ см}^{-1}$ ,  $2875\text{ см}^{-1}$ ,  $2852\text{ см}^{-1}$ ,  $2835\text{ см}^{-1}$ , отвечающие симметричным и антисимметричным модам колебаний углерод-водородных

связей ( $-C-H_x$ , где  $x = 2$  и  $3$ ) бутиловых комплексов [110].



Рисунок 6.2. Спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного трифталоцианина в области  $2800\div 3100\text{ см}^{-1}$ .

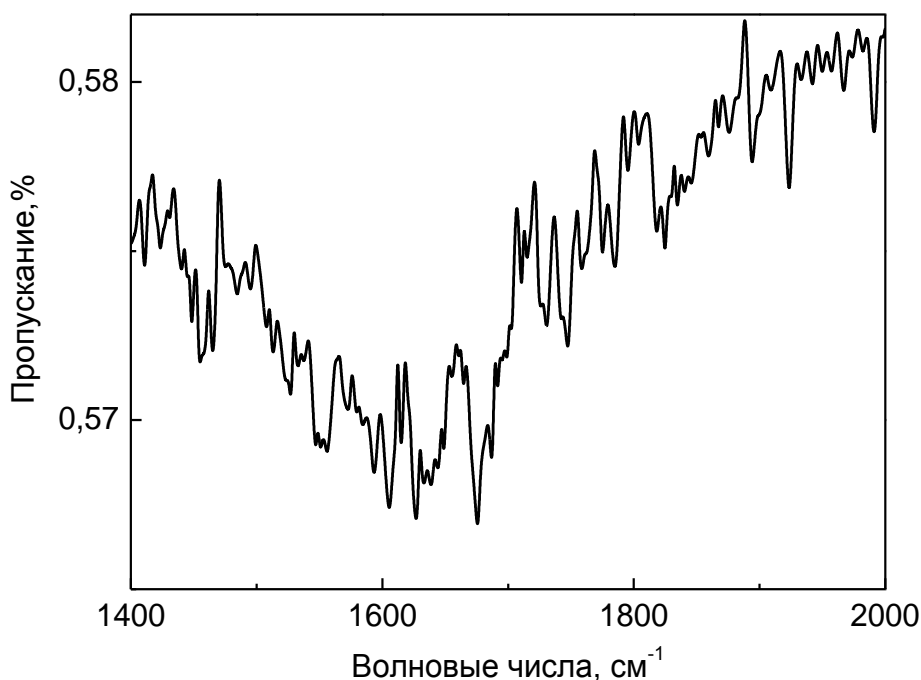


Рисунок 6.3. Спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного трифталоцианина в области  $1400\div 2000\text{ см}^{-1}$ .

Также линии поглощения, отвечающие валентным колебаниям углерод-водородных групп, встречаются в спектрах пропускания

полупроводниковых структур на основе заряженных комплексов трифталоцианина на  $1077\text{ см}^{-1}$  [110],  $1158\text{ см}^{-1}$  [117],  $1199\text{ см}^{-1}$ ,  $1184\text{ см}^{-1}$ ,  $1233\text{ см}^{-1}$  [117],  $1281\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.4). Внедрение в молекулярную структуру молекулы трифталоцианина двух комплексообразователей разной природы (в нашем случае это металлы лутеция и европия) приводит к тому, что в области  $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  изоиндольная группа может проявлять вибронные свойства в виде серии линий поглощения на  $1410\text{ см}^{-1}$  [110],  $1423\text{ см}^{-1}$  [116],  $1440\text{ см}^{-1}$  [110],  $1444\text{ см}^{-1}$  [116] (рис. 6.3). Здесь следует отметить, что обычно в спектрах полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов в указанном диапазоне проявляется не более двух линий, соответствующих колебаниям изоиндольной группы. Группа изоиндола дает также вклад в смешанную моду колебаний на  $886\text{ см}^{-1}$  [116] (рис. 6.4). Другой вклад в колебание на этой координате вносят атомы азота, соединяющие молекулы изоиндола во фталоцианиновый комплекс [116] (рис. 6.4). След от похожей моды колебаний можно увидеть и на  $1062\text{ см}^{-1}$ , в которую входят колебания изоиндольной группы и атомы азота [117].

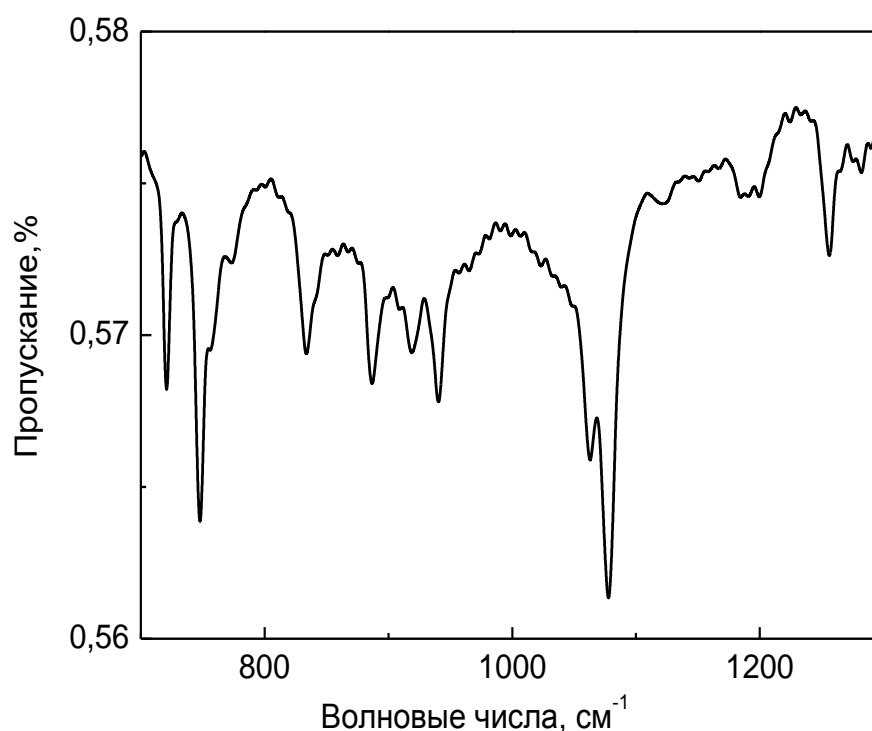


Рисунок 6.4. Спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного трифталоцианина в области  $790\div 1300\text{ см}^{-1}$ .

В области  $1537\text{ см}^{-1}$ , как видно из рисунка 6.3, наблюдается линия поглощения от групп аза-атомов азота [116].

Бензольная группа дает вклад в спектр пропускания в виде нескольких линий валентных колебаний ( $-\text{C}=\text{C}-$ ) на  $1507\text{ см}^{-1}$  [116],  $1556\text{ см}^{-1}$  [116],  $1615\text{ см}^{-1}$ ,  $1632\text{ см}^{-1}$ ,  $1638\text{ см}^{-1}$  [116],  $1644\text{ см}^{-1}$  [116] и  $1648\text{ см}^{-1}$  [116] (рис. 6.3, рис. 6.4). Также валентные колебания бензольных колец отвечают линиям на  $1698\text{ см}^{-1}$  [116] и  $1714\text{ см}^{-1}$  [116]. Но здесь следует отметить, что в соединениях фталоцианина лютеция в области  $1507\text{ см}^{-1}$  [117] может также наблюдаться линия поглощения, отвечающая смешанной моде колебаний пиррольного кольца и аза-атомов.

Смешанная мода колебаний изоиндольной группы совместно с деформационными колебаниями  $-\text{C}-\text{H}-$  связей наблюдается в области  $1121\text{ см}^{-1}$  [116].

Фталоцианиновые кольца проявляют свои вибронные свойства в полупроводниковой структуре из заряженного трифталоцианина на  $756\text{ см}^{-1}$  [110, 116] и  $918\text{ см}^{-1}$  [110] (рис. 6.4).

В области дальнего ИК-диапазона (рис. 6.4) можно также увидеть линии поглощения, отвечающие вибронным свойствам углерод-водородных групп. Указанные спектральные особенности располагаются на  $747\text{ см}^{-1}$  и  $720\text{ см}^{-1}$ , отвечающие крутильным колебаниям [117].

Вибронные свойства полупроводниковые структур на основе заряженных трифталоцианинов европия и лютеция изучались также методом комбинационного рассеяния света. Результаты этих исследований представлены на рисунках 6.5 и 6.6.

В области  $1025\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  можно наблюдать пики, отвечающие валентным колебаниям бензольных колец. Эти особенности проявляются в виде пиков на  $1612\text{ см}^{-1}$  и  $1586\text{ см}^{-1}$  [117] (рис. 6.5).

На  $1516\text{ см}^{-1}$  присутствует пик, характеризующий колебания аза-атомов азота [110]. Хотя здесь следует отметить, что в соединениях с лютецием и европием данный максимум находится на  $1530\text{--}1522\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.5).

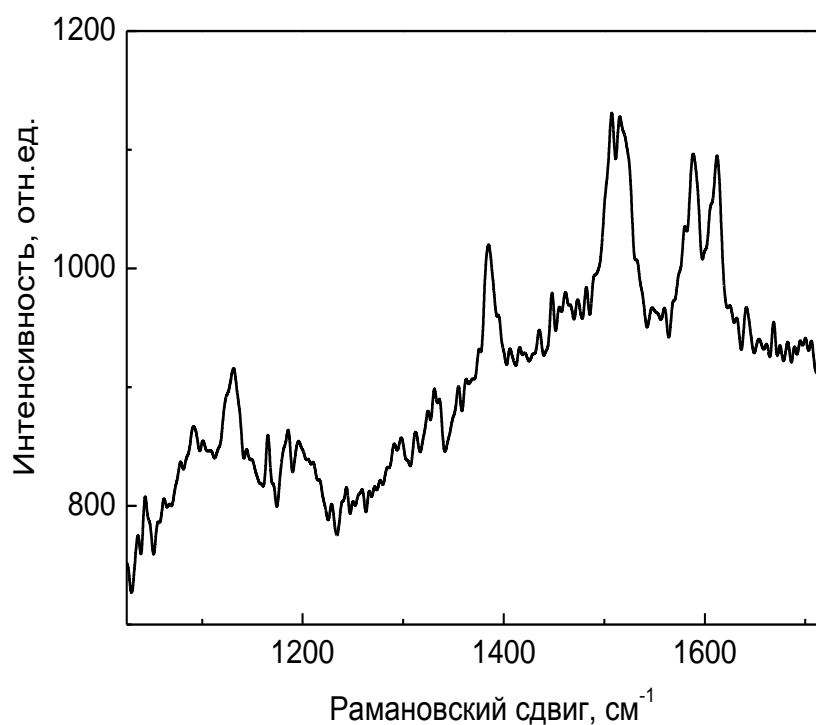


Рисунок 6.5. Спектр комбинационного рассеяния полупроводникового комплекса на основе заряженного трифталоцианина в области 1025 – 1680  $\text{см}^{-1}$ .

Смешанная мода валентных колебаний пиррольного кольца и атомов азота располагается на  $1507 \text{ см}^{-1}$  [117] (рис. 6.5), на  $1384 \text{ см}^{-1}$  располагается пик, отвечающий валентным колебаниям изоиндольной группы [110] (рис. 6.5). Пик, приходящийся на  $1338 \text{ см}^{-1}$ , характеризует колебания двойной  $\text{—C=C—}$  связи пиррольного кольца. Правда, следует отметить, что в случаях с ионами Eu и Lu положение данной связи может быть отнесено на  $1336 \text{ см}^{-1}$  и  $1330 \text{ см}^{-1}$  [117].

Валентные колебания углерод-водородных  $\text{—C—H—}$  групп проявляются в виде ряда пиков на  $1207 \text{ см}^{-1}$  [128, 129],  $1196 \text{ см}^{-1}$  [117],  $1185 \text{ см}^{-1}$  [113, 117, 128],  $1165 \text{ см}^{-1}$  [113],  $1090 \text{ см}^{-1}$  [128] и  $1040 \text{ см}^{-1}$  [122] (рис. 6.5). Еще несколько мод, отвечающих крутильным колебаниям  $\text{—C—H—}$  групп периферийных молекул, можно увидеть на  $758 \text{ см}^{-1}$  и  $748 \text{ см}^{-1}$  [113]. В этом же диапазоне наблюдается четкий максимум интенсивности на  $728 \text{ см}^{-1}$ , чье происхождение можно отнести как к колебаниям  $\text{—C—H—}$  групп, так и к колебаниям фталоцианинового кольца (рис. 6.6).

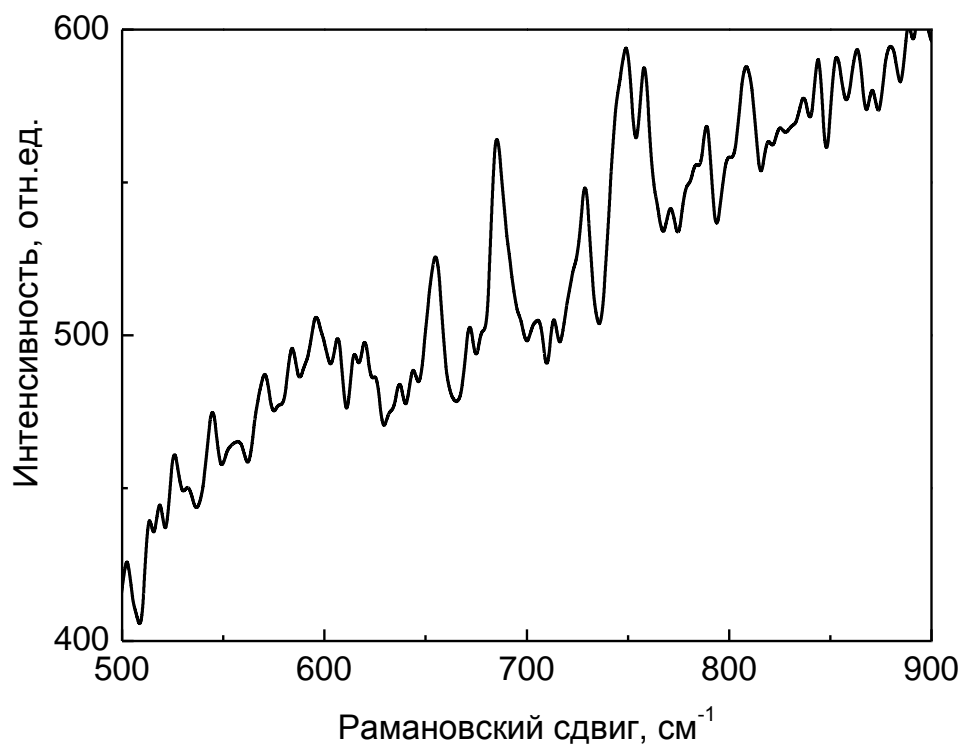


Рисунок 6.6. Спектр комбинационного рассеяния полупроводникового комплекса на основе заряженного трифталоцианина в области  $500\text{--}900\text{ см}^{-1}$ .

Максимум в области  $788\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебаниям  $\text{--C=N--}$  атомов [130].

Фталоцианиновое кольцо проявляет свои вибронные свойства в виде максимумов интенсивности на  $685\text{ см}^{-1}$  [110],  $655\text{ см}^{-1}$  [113],  $583\text{ см}^{-1}$  [130],  $570\text{ см}^{-1}$  [130] (рис. 6.6).

Аналогичные исследования были также проведены на образцах полупроводниковых структур, состоящих из систем заряженного бисфталоцианина лютеция.

В пункте 3.2 было показано, что полупроводниковые структуры на основе бутилзамещенного бисфталоцианина могут иметь четыре линии поглощения в области от  $2800\text{ см}^{-1}$  до  $3000\text{ см}^{-1}$ . Эти линии имеют координаты  $2854$ ,  $2923$ ,  $2869$ ,  $2951\text{ см}^{-1}$  и характеризуют колебания углерод-водородных связей ( $\text{--C--H}_x$ , где  $x = 2$  и  $3$ ) периферийных молекул (tert-бутила).



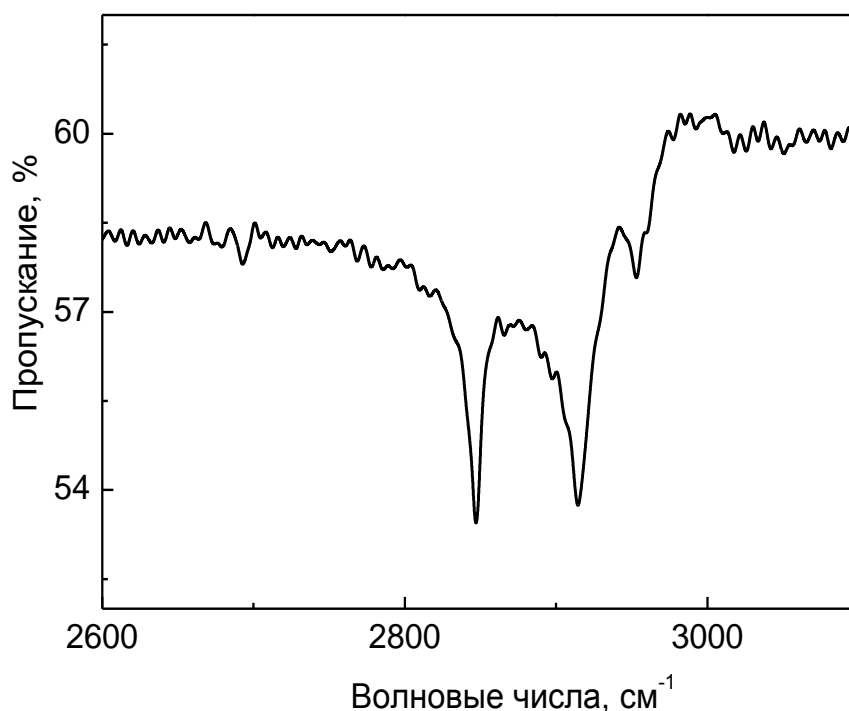


Рисунок 6.7. Спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного бисфталоцианина в области  $2600\div 3100\text{ см}^{-1}$ .

В случае полупроводниковой структуры на основе заряженного бисфталоцианина можно наблюдать только три минимума с координатами  $2953, 2914, 2846\text{ см}^{-1}$ . Принимая во внимание тот факт, что замена атома комплексообразователя и периферийных молекул (группы терт-бутила замещены на атомы хлора у одного из фталоцианиновых колец) – могут послужить причиной сдвига спектрального положения пиков поглощения, поэтому в спектральном диапазоне  $2600\div 3100\text{ см}^{-1}$  мы наблюдаем одну ассиметричную моду ( $2953\text{ см}^{-1}$ ) и две симметричные моды ( $2914\text{ см}^{-1}$  и  $2846\text{ см}^{-1}$ ) колебаний углерод-водородных связей. Однако здесь следует отметить то обстоятельство, что линия поглощения на  $2953\text{ см}^{-1}$  может иметь более сложную структуру, имея второй минимум на  $2960\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.7). Структурные углерод-водородные группы также отвечают за присутствие в спектрах поглощения линии на  $1463\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.8), соответствующей симметричной  $-\text{C}-\text{H}_3$  моде [117].

В области от  $1695\text{--}1730\text{ см}^{-1}$  наблюдается линия, отвечающая

валентным колебаниям бензольного кольца [111]. Искомые минимумы расположены на  $1731\text{ см}^{-1}$  и  $1698\text{ см}^{-1}$  [117].

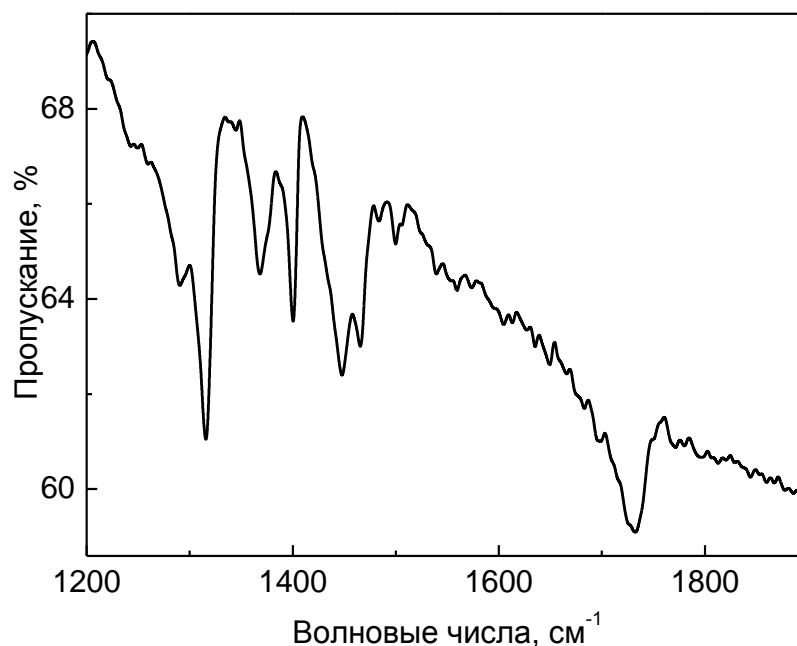


Рисунок 6.8. Спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного бисфталоцианина в области  $1200\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ .

Валентные колебания  $\text{--C=C--}$  связей бензольных колец проявляются в диапазоне от  $1649\text{ см}^{-1}$  до  $1553\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.8) в виде минимумов поглощения на  $1649\text{ см}^{-1}$ ,  $1635\text{ см}^{-1}$  [115],  $1627\text{ см}^{-1}$  [110],  $1613\text{ см}^{-1}$  [116],  $1559\text{ см}^{-1}$  [113] и  $1539\text{ см}^{-1}$  [115]. Также в исследуемом диапазоне могут наблюдаться линии поглощения на  $1683\text{ см}^{-1}$  и  $1673\text{ см}^{-1}$ , происхождение которых пока остается нерасшифрованным. Наряду с этим в спектрах присутствуют сложноинтерпретируемые линии поглощения, располагающиеся на  $1751\text{ см}^{-1}$  и  $1573\text{ см}^{-1}$ . Хотя последнюю из них, как и линию на  $1604\text{ см}^{-1}$ , можно отнести к валентным колебаниям углеродных связей молекулярных групп бензола.

В области  $1500\text{ см}^{-1}$  наблюдается две линии поглощения на  $1499\text{ см}^{-1}$  и  $1506\text{ см}^{-1}$ . Бензольное кольцо может отвечать за присутствие пика поглощения на  $1506\text{ см}^{-1}$ , но в области  $1499\text{ см}^{-1}$  наблюдается линия поглощения, обусловленная смешанной модой колебаний пиррольного кольца и аза-атомов азота ( $\text{--N=}$ ) [117].

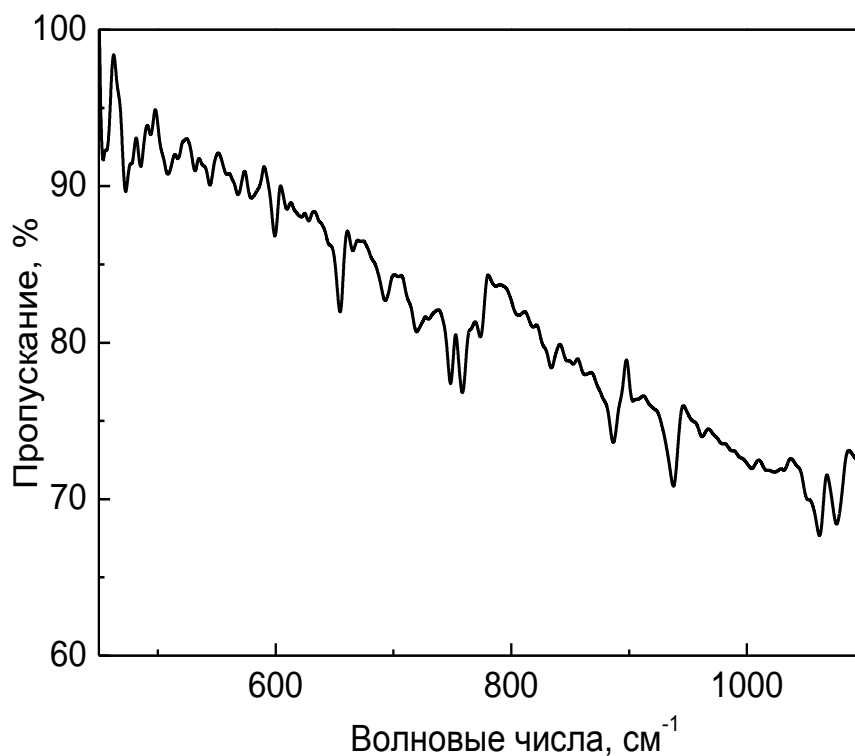


Рисунок 6.9. Спектры пропускания полупроводниковой структуры на основе заряженного бисфталоцианина в области 450–1100  $\text{см}^{-1}$ .

Молекулярная группа изоиндола проявляет свои вибронные свойства на  $1483 \text{ см}^{-1}$ ,  $1465 \text{ см}^{-1}$  и  $1447 \text{ см}^{-1}$  [115]. Есть также линия поглощения на группах изоиндола диапазоне  $1399\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$  [117].

Линия поглощения на  $1367 \text{ см}^{-1}$  отвечает смешанным колебаниям пиррольного кольца и аза-атомов азота ( $-\text{N}=\text{}$ ) [117]. Похожие моды можно наблюдать и в интервале от  $1080 \text{ см}^{-1}$  до  $1050 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6.9). Моды смешанных колебаний изоиндола и аза-атомов азота проявляются в оптических спектрах в виде трех пиков на  $1076 \text{ см}^{-1}$ ,  $1062 \text{ см}^{-1}$  и  $1050 \text{ см}^{-1}$  [115]. Еще одна мода приходится на  $886 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6.9) [117].

Смешанная мода наблюдается и на  $1344 \text{ см}^{-1}$ , что соответствует колебаниям пиррольного кольца и деформационным колебаниям углерод-водородных групп [113]. В области  $1315 \text{ см}^{-1}$  можно видеть минимум пропускания, характеризующий валентные колебания пиррольного кольца [115].

Периферийные группы трет-бутила проявляют свои вибронные

свойства в виде двух линий поглощения на  $1259\text{ см}^{-1}$  [110] и на  $832\text{ см}^{-1}$  (–С–С– деформационные колебания) [110]. Также колебаниям терт-бутиловых групп отвечают линии  $1363\text{ см}^{-1}$  [110] и  $1391\text{ см}^{-1}$  [110]. Причем последняя линия выражена в спектре очень слабо.

Колебания углерод-водородных связей в молекулярных группах терт-бутила проявляются в виде линий поглощения на  $1290\text{ см}^{-1}$  [116],  $1243\text{ см}^{-1}$  [116],  $747\text{ см}^{-1}$  [117],  $730\text{ см}^{-1}$  [115],  $720\text{ см}^{-1}$ ,  $703\text{ см}^{-1}$  [117],  $711\text{ см}^{-1}$  [113] и  $654\text{ см}^{-1}$  [117] (рис. 6.9). Линии поглощения –С–Н– групп располагаются на  $1483\text{ см}^{-1}$  [117],  $1447\text{ см}^{-1}$  [112] и  $1076\text{ см}^{-1}$  [117] – 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  $2\text{ см}^{-1}$  и  $1\text{ см}^{-1}$  лучшего разделения спектральных линий добиться невозможно, поэтому на данном этапе работы остается только отметить факт возможного наложения нескольких мод, отвечающих валентным и деформационным колебаниям различных молекулярных ансамблей, составляющих фталоцианиновый комплекс двухпалубника.

Колебания самого фталоцианинового кольца можно наблюдать на  $805\text{ см}^{-1}$  [115],  $758\text{ см}^{-1}$  [112],  $665\text{ см}^{-1}$  [113],  $672\text{ см}^{-1}$  [115],  $628\text{ см}^{-1}$ ,  $622\text{ см}^{-1}$  [117]. Причем последние две моды наблюдаются не всегда вместе в спектрах одного полупроводникового комплекса.

В дальней ИК- области (рис. 6.9.) можно также наблюдать серии спектральных линий, приходящиеся на  $599\text{ см}^{-1}$ ,  $579\text{ см}^{-1}$ ,  $568\text{ см}^{-1}$ ,  $558\text{ см}^{-1}$ ,  $543\text{ см}^{-1}$ ,  $531\text{ см}^{-1}$ ,  $516\text{ см}^{-1}$ ,  $508\text{ см}^{-1}$ ,  $493\text{ см}^{-1}$ ,  $485\text{ см}^{-1}$ ,  $478\text{ см}^{-1}$ ,  $472\text{ см}^{-1}$ ,  $457\text{ см}^{-1}$ . Перечисленные линии поглощения до сих пор остаются нерасшифрованными, хотя, возможно, среди перечисленной серии линий присутствуют спектральные экстремумы, отвечающие колебаниям хлор-углеродных связей.

Согласно данным Цивадзе [131], соединения, содержащие связи хлора и углерода –C–Cl–, демонстрируют в спектрах поглощения серию линий на  $616\text{ см}^{-1}$ ,  $639\text{ см}^{-1}$ ,  $636\text{ см}^{-1}$ ,  $654\text{--}651\text{ см}^{-1}$ ,  $691\text{ см}^{-1}$  и на  $702\text{ см}^{-1}$ . Данные спектральные особенности спектров пропускания сложно отследить, поскольку в случае полупроводниковых структур, состоящих из фталоцианиновых комплексов, в указанном диапазоне наблюдаются линии –C–N– групп и фталоцианинового кольца. Однако в спектрах заряженного бисфталоцианина лютеция в области от  $600\text{ см}^{-1}$  до  $700\text{ см}^{-1}$  могут наблюдаться линии пропускания на  $654\text{ см}^{-1}$ ,  $691\text{ см}^{-1}$ ,  $636\text{ см}^{-1}$  и  $702\text{ см}^{-1}$ . Сильнее всех выражена мода колебаний в области  $654\text{ см}^{-1}$ , но здесь следует иметь в виду, что в указанном диапазоне располагается линия поглощения фталоцианинового кольца.

### *6.2. Электрические свойства полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов с несимметричным распределением плотности заряда.*

Проведенные исследования температурных зависимостей проводимости на постоянном токе показали, что в органических полупроводниковых структурах на основе заряженных фталоцианиновых комплексов может наблюдаться несколько вкладов от электронных переходов в проводимость. Данное явление характеризуется появлением второго участка на активационной зависимости сигнала проводимости от температуры (рис. 6.10, кривая 2). Величины энергий активации, определенные согласно формуле 10, равны  $0.48\text{ эВ}$  и  $0.16\text{ эВ}$ . Напомним, что, согласно данным пункта 3.4, в полупроводниковых структурах на базе нейтральных трифталоцианиновых молекул величина энергии активации составляет  $0.12\text{ эВ}$ , а на участке активационной зависимости наблюдается лишь один участок (рис. 6.10, кривая 1).

Появление второго участка на зависимости проводимости от обратной температуры можно объяснить тем обстоятельством, что обе

полупроводниковые структуры с похожей стехиометрией содержат в составе одного из лигандов разные периферийные заместители.

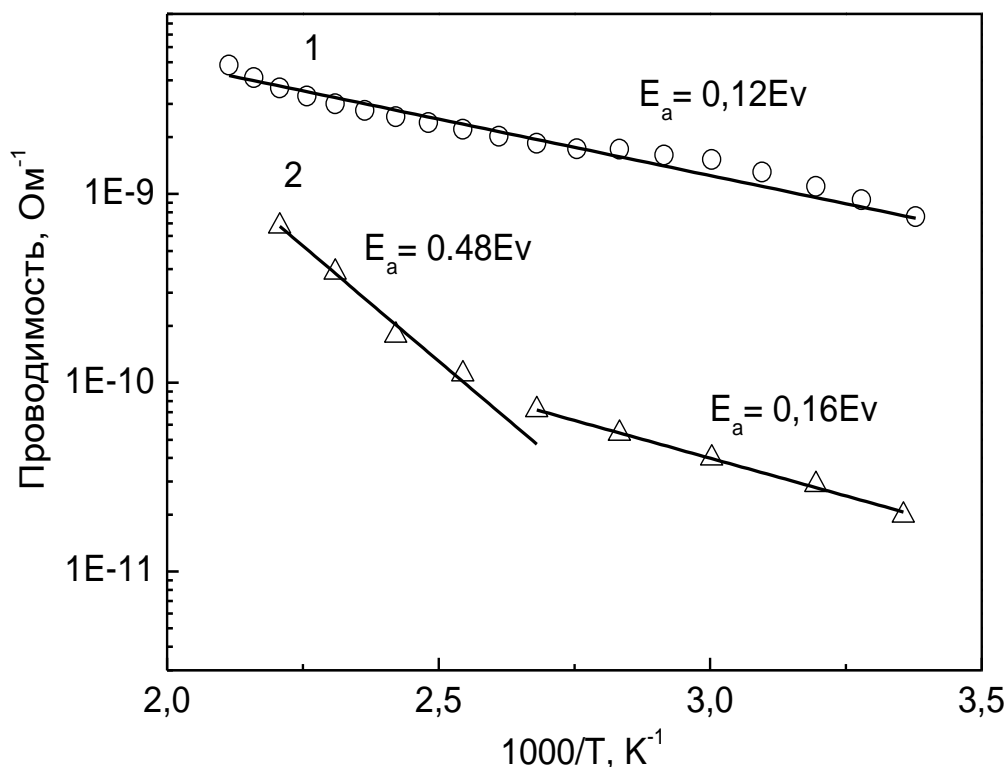


Рисунок 6.10. Температурные зависимости проводимости для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного трифталоцианина эрбия (кривая 1) и заряженного трифталоцианина с хлором и бутиловыми заместителями, легированного лютецием и европием (кривая 2).

Наличие второго участка на активационной зависимости проводимости от температуры может доказать тот факт, что природа периферийных заместителей в значительной степени влияет на электрические свойства органических полупроводников на основе фталоцианиновых структур. Указанная особенность заряженных фталоцианиновых полупроводниковых комплексов может быть использована при создании многокомпонентных солнечных батарей, а также других преобразователей энергии.

Еще одна особенность полученных данных, которую следует отметить, заключается в том, что на приведенной на рис. 6.10 зависимости (кривая 2) проводимости на постоянном токе от температуры второй участок в области более низких температур характеризуется энергией активации, чье значение

(0.16 эВ) близко к значению, полученному для полупроводникового нейтрального бутилзамещенного трифталоцианина эрбия (0.12 эВ). Близкие по своему значению энергии активации свидетельствуют о том, что основной вклад в проводимость нейтральных бутилзамещенных трифталоцианиновых комплексов эрбия дают не периферийные молекулы, а лиганды фталоцианинов, соединенные между собой через координационные связи и атомы лантанидов. В противном случае, если бы в исследованиях, результаты которых изложены в главе 4, мы регистрировали эффекты, связанные с присутствием бутиловых молекулярных групп, то рассчитанные из приведенных зависимостей (рис. 4.1, кривая 1 и рис. 6.10, кривая 2) энергии активации имели бы одинаковое значение. Однако в нашем случае это не так – рассчитанные из экспериментальных данных значения энергии активации не совпадают. А это, в свою очередь, означает, что бутиловые структуры не дают вклада в наблюдаемые эффекты, а проводимость фталоцианиновых комплексов в основном зависит от природы комплексообразователя и соединенных в макросистему лигандовых оснований. Небольшое различие в 0.04 эВ можно объяснить тем, что в случае полупроводниковых фталоцианиновых структур, рассмотренных в главе 4, в состав молекулы трифталоцианина входили ионы эрбия, а в случае полупроводниковых структур, рассматриваемых в этом разделе, мы имели дело с трифталоцианином, в чьем составе находятся ионы европия и лютеция.

Исследования излучательных свойств полупроводниковых структур на основе молекул заряженных трифталоцианинов показали, что в спектре фотолюминесценции (рис. 6.11) исследуемых образцов присутствует четко выраженный максимум ФЛ на 529.2 нм. Происхождение этого максимума может быть объяснено электронными переходами в электронных оболочках европия и лютеция.

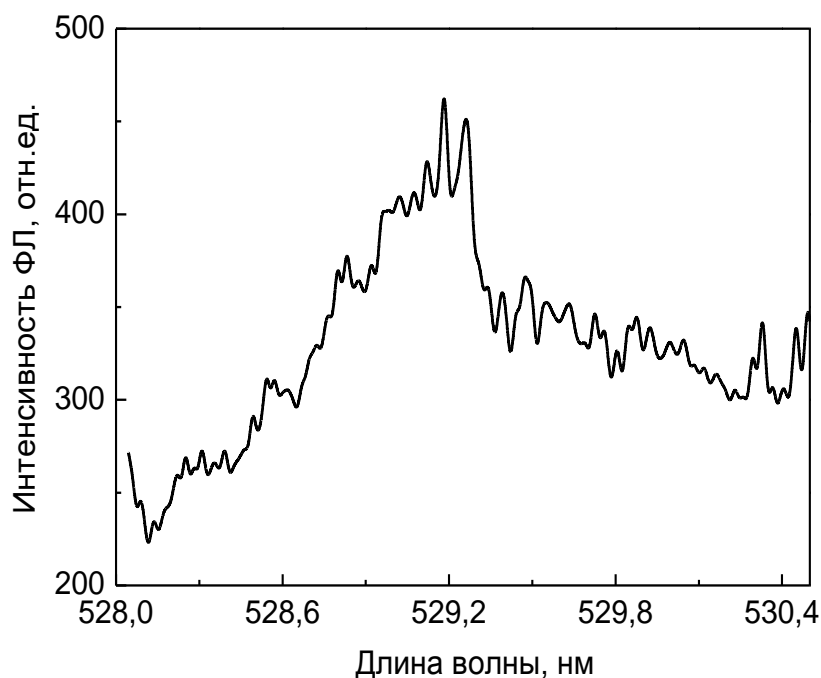


Рисунок 6.11. Спектр фотолюминесценции органического полупроводника на основе заряженного трифталоцианина европия и лютеция.

### **Глава 7. Теоретическое моделирование оптических свойств полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов.**

Рассматриваемые в данной работе дисперсионные зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости фталоцианиновых ансамблей были получены из спектров отражения с помощью расчета по формулам Крамерса-Кронига [132]. Спектры отражения для видимого и ближнего ИК-диапазона для моно-, бис- и трифталоцианина эрбия представлены на рисунке 7.1. На этом же рисунке представлен референтный спектр отражения стеклянной подложки, на которую наносились исследуемые комплексы. Из представленных данных видно, что в спектре отражения подложки наблюдается несколько особенностей – два минимума, располагающиеся на  $32907\text{ см}^{-1}$  и  $48788\text{ см}^{-1}$ . Данные особенности могут вносить дополнительный вклад в спектр фталоцианиновых комплексов, несколько перекрываясь с минимумами на  $31997\text{ см}^{-1}$ ,  $46885\text{ см}^{-1}$  и  $47882\text{ см}^{-1}$ , соответствующими процессам поглощения квантов света, происходящим внутри органических молекулярных комплексов.



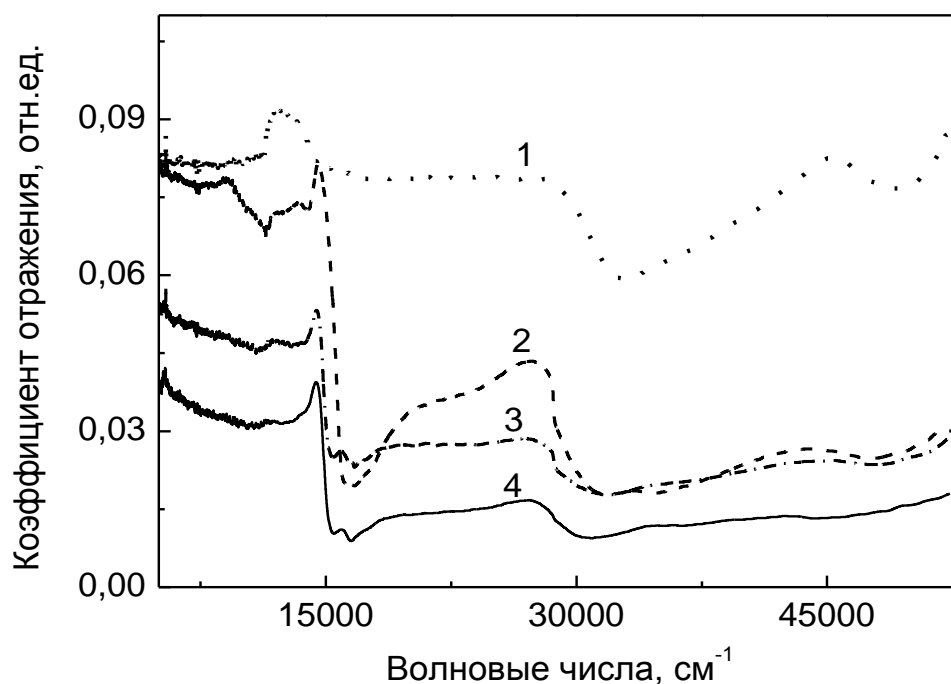


Рисунок 7.1. Спектры отражения полупроводниковых структур на основе фталоцианиновых комплексов: кривая 1 –стеклянной подложки; 2 – полупроводника из бутилзамещенного трифталоцианина эрбия; 3 – полупроводника из бутилзамещенного монофталоцианина эрбия; 4 – полупроводника из бутилзамещенного бисфталоцианина эрбия.

Для теоретического описания процессов диссипации энергии во фталоцианиновых ансамблях было привлечено несколько теоретических моделей. Согласно одной из них, оптические свойства фталоцианиновых комплексов можно представить с помощью подхода М.И. Штокмана, В.М. Шалаева и В.А. Маркеля, примененного для расчета оптических свойств фрактальных структур [133,134] и оптимизированного С.В. Перминовым, С.Г. Раутианом и В.П. Сафоновым для описания оптических свойств неупорядоченных полупроводниковых наносистем [135]. Этот подход мы можем использовать в наших целях, потому что в рамках выбранной модели изучаются свойства сложных неупорядоченных систем, состоящих из металлических частиц, внедренных в аморфную диэлектрическую матрицу. Исследуемые ансамбли органических полупроводников можно представить как частицы, связанные друг с другом обычным электростатическим

взаимодействием диполей. Наличие координационных взаимодействий в исследуемой системе вызывает вопрос о детальном исследовании парных взаимодействий двух органических макромолекул. Оптические свойства такой системы могут быть описаны системой уравнений [135]:

$$kd_{1n}^r - 2\xi d_{2n}^r = a_1^{3/2} \varepsilon_h E_{0n}, \quad (17)$$

$$-2\xi d_{1n}^r + kd_{2n}^r = a_2^{3/2} \varepsilon_h E_{0n}, \quad (18)$$

или:  $\xi d_{2r}^r + kd_{1r}^r = a_1^{3/2} \varepsilon_h E_{0r}, \quad (19)$

$$\xi d_{1r}^r + kd_{2r}^r = a_2^{3/2} \varepsilon_h E_{0r}, \quad (20)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – радиусы диполей;  $\xi = (a/r)^3$  – приведённый радиус рассматриваемой системы зарядов;  $\varepsilon_h$  – диэлектрическая проницаемость системы;  $E_0$  – внешнее монохроматическое поле; для обратной удельной восприимчивости используем соотношение  $k = -X - i\delta$ . Для удобства решения системы уравнений (17)–(20) сделаем замену переменных  $2\xi \rightarrow -\xi$  и разложим напряженность внешнего поля на составляющие:  $E_{0n} = E_0 \cos(\theta)$  и  $E_{0r} = E_0 \sin(\theta)$ . Приводя подобные члены в уравнениях (17)–(20), получим следующую систему уравнений:

$$(k - 2\xi)(d_{1n}^r + d_{2n}^r) = (a_1^{3/2} + a_2^{3/2}), \quad (k + 2\xi)(d_{1n}^r - d_{2n}^r) = (a_1^{3/2} - a_2^{3/2}), \quad (21)$$

$$(k + 2\xi)(d_{1r}^r + d_{2r}^r) = (a_1^{3/2} + a_2^{3/2}), \quad (k - 2\xi)(d_{1r}^r - d_{2r}^r) = (a_1^{3/2} - a_2^{3/2}), \quad (22)$$

Решения системы (21), (22) можно записать в виде:

$$d_n^r = -\varepsilon_h E_{0n} \left( \frac{A^{3/2}}{(X + 2\xi + i\delta)} + \frac{(a_i^{3/2} - A^{3/2})}{(X - 2\xi + i\delta)} \right), \quad (23)$$

$$d_r^r = -\varepsilon_h E_{0r} \left( \frac{A^{3/2}}{(X - \xi + i\delta)} + \frac{(a_i^{3/2} - A^{3/2})}{(X + \xi + i\delta)} \right), \quad (24)$$

$$\frac{(a_i^{3/2} - A^{3/2})}{A^{3/2}} = \pm B, \quad 2A^{3/2} = a_1^{3/2} + a_2^{3/2}. \quad (24a)$$

Полный индуцированный дипольный момент системы равен:

$$d = d_n^r + d_r^r \text{ или } d = -\varepsilon_h (E_{0n} + E_{0r}) (a_1^{3/2} + a_2^{3/2}) (f_n(X) + f_r(X)), \text{ где} \quad (25)$$

$$f_n(X) = \frac{(1 - C)}{(X + 2\xi + i\delta)} + \frac{C}{(X - 2\xi + i\delta)}, \quad (26)$$

$$f_r(X) = \frac{(1-C)}{(X - \xi + i\delta)} + \frac{C}{(X + \xi + i\delta)}, \quad (27)$$

$$C = \frac{(a_1^3 + a_2^3 - A)}{(a_1^3 + a_2^3)} \quad (28)$$

$$\delta = \frac{Q\omega}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2}, \quad X = -1 + \frac{Q(\omega - \omega_p)^2}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + (\omega\gamma)^2}, \quad Q = \frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \quad (29)$$

В формулах (29)  $N$  - количество носителей заряда, участвующих в процессе,  $\epsilon_0$  - диэлектрической проницаемости вакуума,  $m$  - эффективная масса носителя заряда в исследуемом образце,  $\gamma$  - параметр затухания.

Результаты теоретической подгонки экспериментальной кривой приведены на рисунках 7.2 и 7.3.

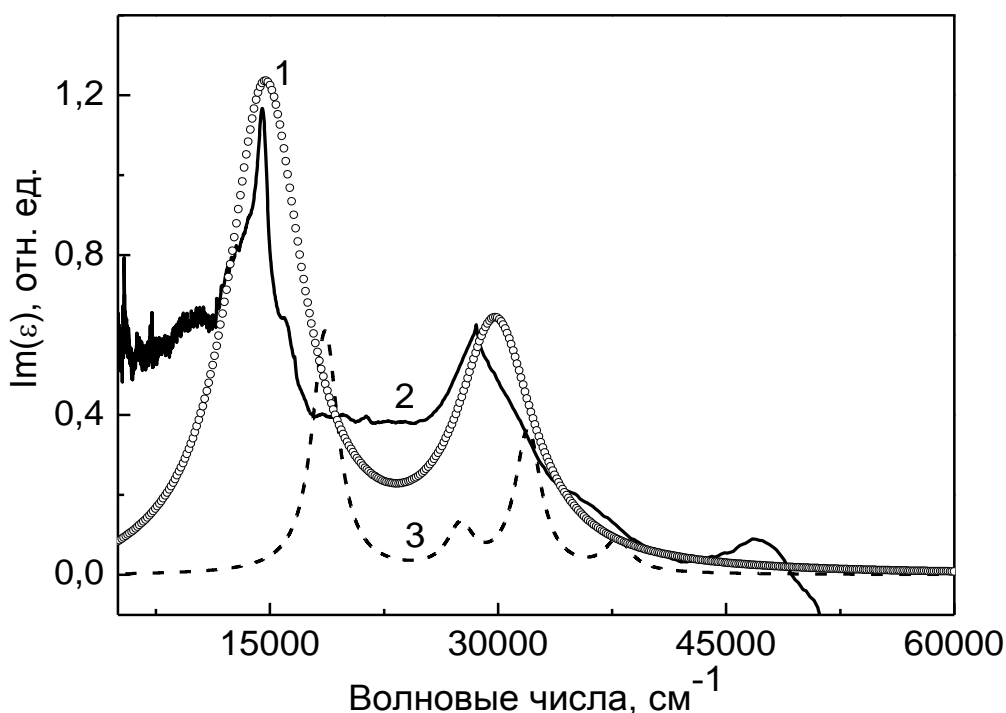


Рисунок 7.2. Теоретические и экспериментальные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Кривая 1 – подгоночная кривая со значениями параметров:  $\gamma = 6000 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 10^6$ ,  $a_1/a_2 = 200$ ,  $\epsilon = 7$ ; кривая 2 – экспериментальная кривая; кривая 3 – расчетная кривая со значениями параметров  $\gamma = 2100 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 10^8$ ,  $a_1/a_2 = 1100$ ,  $\epsilon = 2$ .

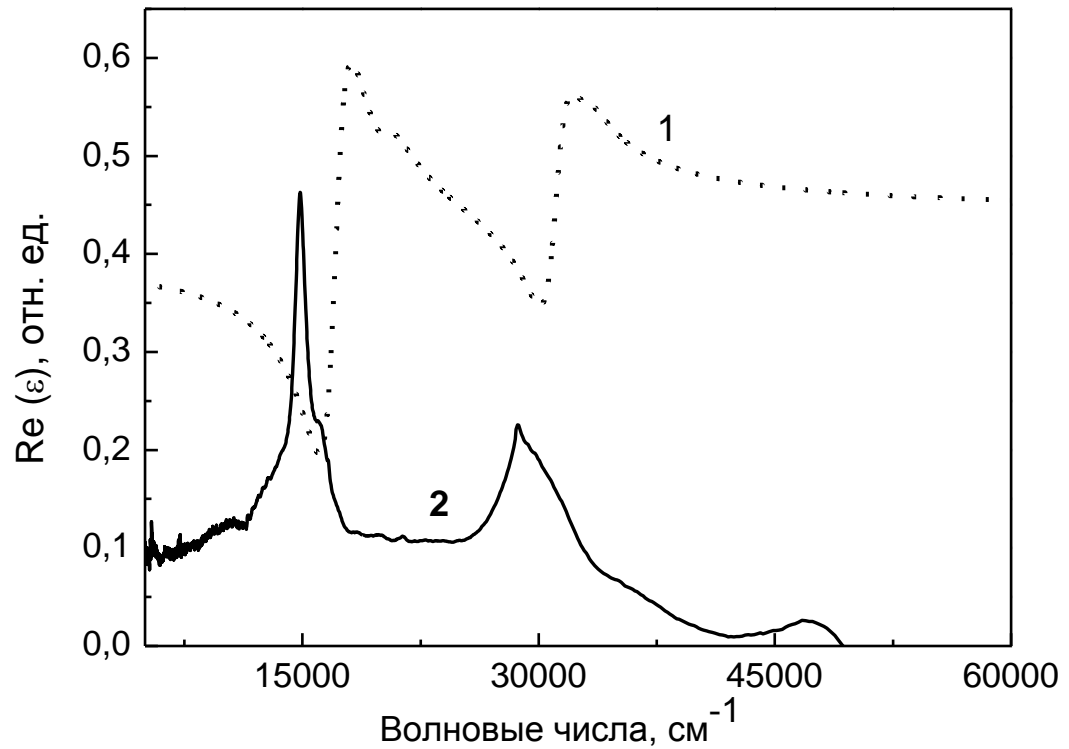


Рисунок 7.3. Теоретическая (кривая 1) и экспериментальная (кривая 2) зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки следующие:  $\gamma = 2100 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 10^8$ ,  $a_1/a_2 = 1100$ ,  $\varepsilon = 2$ .

Подгоночные параметры с большим значением  $\varepsilon$  и параметром затухания в случае с полупроводниковой структурой монофталоцианина эрбия соответствуют наиболее оптимальной подгонке мнимой части диэлектрической проницаемости, но в тоже время значения  $\varepsilon$  меньше 2 лучше описывают спектральную зависимость реальной части диэлектрической проницаемости, и в этом случае не требуется вводить дополнительных подгоночных коэффициентов, модулирующих амплитуду теоретической кривой. Как и сообщалось в [135], на положение спектральных максимумов по оси абсцисс сильно влияет соотношение размеров взаимодействующих компонентов димера. Однако при расчете

необходимо принимать во внимание тот факт, что размеры иона лантанида и многомолекулярного агрегата не могут быть приблизительно одинаковыми. Увеличение отношения размеров на порядок (кривые 1 и 3, рис. 7.3) сдвигает спектральное положение максимумов в аппроксимационной кривой, что, в свою очередь, доказывает состоятельность применяемого подхода.

Модель димера, описываемая уравнениями (17)–(29), применима лишь для моделирования оптических свойств относительно простых соединений, в молекулярной структуре которых есть только тяжелый органический лиганд и небольшой ион лантанида, то есть система (17)–(29) должна с хорошей точностью характеризовать спектральные особенности полупроводниковой структуры на основе монофталоцианиновых соединений.

Для бисфталоцианина эрбия была выполнена процедура аналогичного описания оптических свойств.

Для дальнейшего упрощения изложения мы приведем вывод решения для системы молекул, расположенных строго параллельно подложке. Решения и постановка задачи для случая перпендикулярной ориентации выглядят так же за исключением того, что вместо  $-2\xi_{ij}$  будет фигурировать  $\xi_{ij}$ .

В рассматриваемом случае система уравнений (17)–(18) принимает вид:

$$kd_{1n}^r - 2(\xi_{21} + \xi_{23})d_{2n}^r - 2\xi_{32}d_{3n}^r = a_1^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (30)$$

$$-2\xi_{12}d_{1n}^r + kd_{2n}^r - 2\xi_{32}d_{3n}^r = a_2^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (31)$$

$$-2\xi_{12}d_{1n}^r - 2(\xi_{21} + \xi_{23})d_{2n}^r + kd_{32}^r = a_3^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (32)$$

а её решение можно представить как:

$$d_{1n}^r = \frac{R_1R + I_1I - i(I_1R - IR_1)}{R^2 + I^2} \quad (33)$$

$$d_{2n}^r = \frac{R_2R + I_2I - i(I_2R - IR_2)}{R^2 + I^2} \quad (34)$$

$$d_{3n}^r = \frac{R_3R + I_3I - i(I_3R - IR_3)}{R^2 + I^2}, \quad (35)$$

$$\text{где: } R = -X^3 + 3X\delta^2 + X4\xi_{32}(\xi_{21} + \xi_{23} + \xi_{12}) - (\xi_{21} - \xi_{23})(4\xi_{12} - 16\xi_{12}\xi_{32});$$

$$I = \delta^3 - 3X\delta^2 + \delta4\xi_{32}(\xi_{21} + \xi_{23} + \xi_{12});$$

$$R_1 = (X^2 - \delta^2)\varepsilon_h E_0 a_1^{3/2} - X\varepsilon_h E_0 (2a_3^{3/2}\xi_{23} + 2a_3^{3/2}\xi_{32}) + \varepsilon_h E_0 (4\xi_{32}(-a_1^{3/2}\xi_{12} + \xi_{23}(-a_1^{3/2} + a_2^{3/2} + a_3^{3/2}) + \xi_{21}(a_2^{3/2} + a_3^{3/2})))$$

$$I_1 = 2X\delta\varepsilon_h E_0 a_1^{3/2} - \varepsilon_h \delta E_0 (2a_3^{3/2}\xi_{23} + 2a_3^{3/2}\xi_{32})$$

$$R_2 = (X^2 - \delta^2)\varepsilon_h E_0 a_2^{3/2} - X\varepsilon_h E_0 (2a_3^{3/2}\xi_{32} + 2a_1^{3/2}\xi_{12}) + \varepsilon_h E_0 (4\xi_{32}\xi_{12}(a_3^{3/2} - a_2^{3/2} + a_1^{3/2}))$$

$$I_2 = 2X\delta\varepsilon_h E_0 a_2^{3/2} - \varepsilon_h \delta E_0 (2a_3^{3/2}\xi_{32} + 2a_1^{3/2}\xi_{12})$$

$$R_3 = (X^2 - \delta^2)\varepsilon_h E_0 a_3^{3/2} - X\varepsilon_h E_0 (2a_2^{3/2}\xi_{21} + 2a_2^{3/2}\xi_{23} + 2a_1^{3/2}\xi_{12}) + \varepsilon_h E_0 (4\xi_{12}(\xi_{12} + \xi_{23})(a_1^{3/2} + a_2^{3/2} - a_3^{3/2}))$$

$$I_3 = 2X\delta\varepsilon_h E_0 a_3^{3/2} - \varepsilon_h \delta E_0 (2a_2^{3/2}\xi_{21} + 2a_2^{3/2}\xi_{23} + 2a_1^{3/2}\xi_{12})$$

$$\xi_{12} = a_1 / r_2; \xi_{21} = a_2 / r_1; \xi_{23} = a_2 / r_3; \xi_{32} = a_3 / r_2$$

Результаты теоретической аппроксимации приведены на рисунках 7.4 и 7.5. Значения подгоночных коэффициентов соответственно равны:  $\gamma = 8000 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 7 \cdot 10^5$ ,  $a_1/a_2 = 900$ ,  $\varepsilon = 2.5$ ,  $a_1 = 9.0 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 9.0 \text{ \AA}$ ,  $r_1 = 1.5 \text{ \AA}$ ;  $r_2 = 3.0 \text{ \AA}$ ;  $r_3 = 4.5 \text{ \AA}$ .

Полученное значение  $\varepsilon$  находится в неплохом соответствии со значением, найденным из аппроксимации частотных зависимостей проводимости на переменном токе, проведенной для полупроводниковой структуры на основе бисфталоцианина олова [136]. В работе отмечалось, что для структуры типа бисфталоцианин олова  $\varepsilon$  принимает значение 2.3 [136]. Как видно из вставки на рисунке 7.5, полученная расчетная кривая дисперсии действительной части диэлектрической проницаемости для полупроводника из бисфталоцианина эрбия нуждается во введении некоторой амплитудной функции или поправочного коэффициента, чье значение равно 325. Такие большие значения ординаты на подгоночной кривой могут быть объяснены тем фактом, что в расчетной формуле появляется член, пропорциональный кубу частоты.

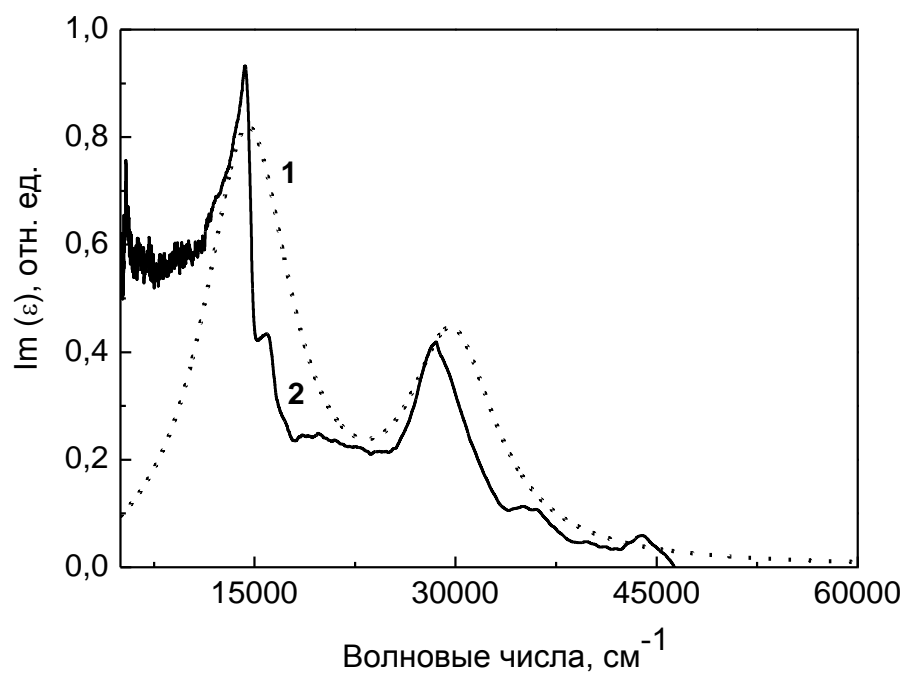


Рисунок 7.4. Теоретическая (кривая 1) и экспериментальная (кривая 2) зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного бисфталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки приведены в тексте.

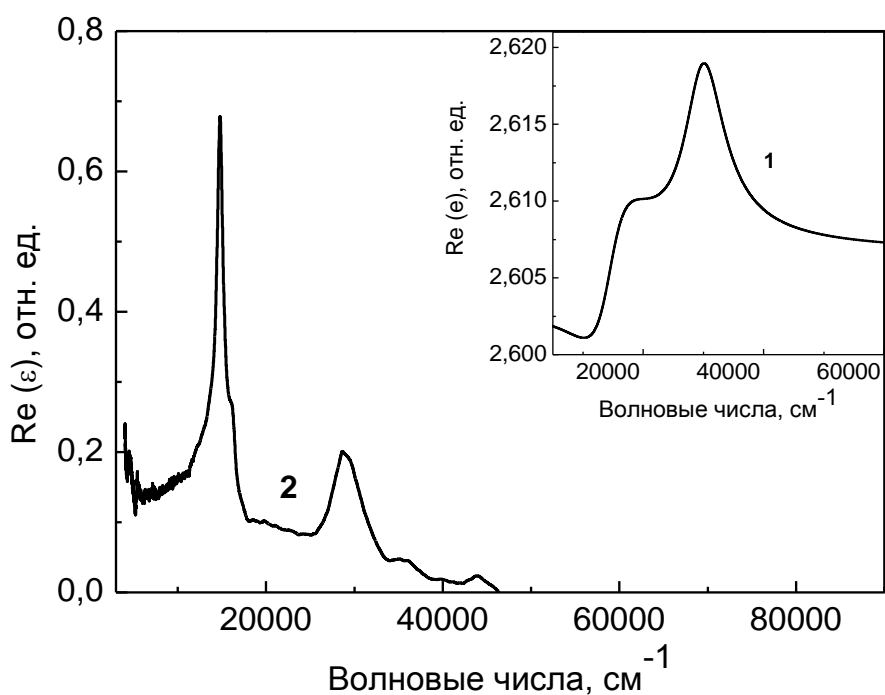


Рисунок 7.5. Теоретическая (кривая 1) и экспериментальная (кривая 2) зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от волнового числа для структур на основе бутилзамещенного бисфталоцианина эрбия. Значения параметров те же, что и на рис. 7.4.

Вариация параметра  $Q$ , входящего в числитель одной из основных расчетных формул, может повлиять на амплитуду теоретической кривой, но при этом существенно изменится вид мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 7.6, рис. 7.7).

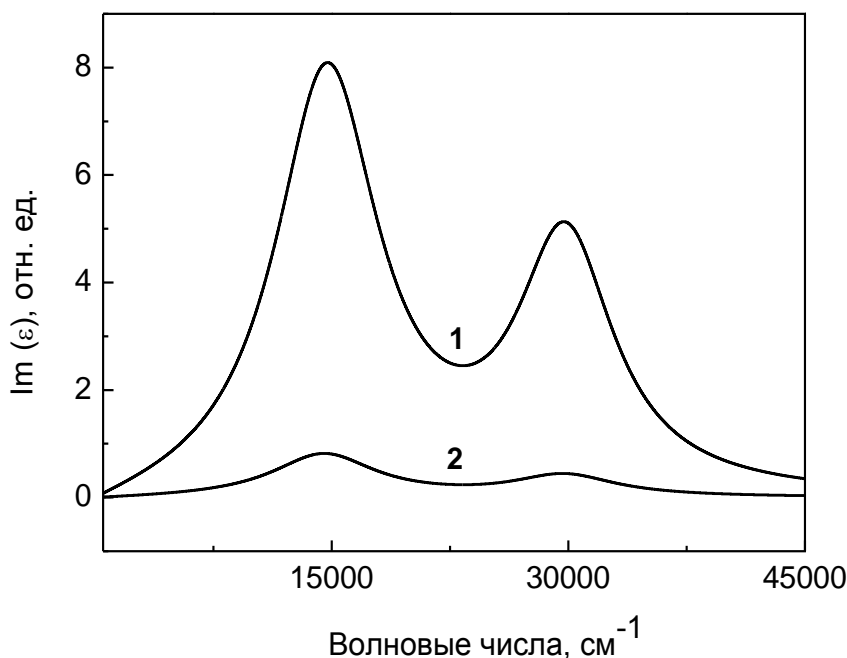


Рисунок 7.6. Теоретические зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного бисфталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки следующие: кривая 1 –  $\gamma = 8000 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 7 \cdot 10^6$ ,  $\varepsilon = 2.5$ ,  $a_1 = 9 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 9.0 \text{ \AA}$ ,  $r_1 = 1.5 \text{ \AA}$ ;  $r_2 = 3.0 \text{ \AA}$ ;  $r_3 = 4.5 \text{ \AA}$ ; кривая 2 –  $\gamma = 8000 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 7 \cdot 10^5$ ,  $\varepsilon = 2.5$ ,  $a_1 = 9.0 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 9.0 \text{ \AA}$ ,  $r_1 = 1.5 \text{ \AA}$ ;  $r_2 = 3.0 \text{ \AA}$ ;  $r_3 = 4.5 \text{ \AA}$ .

Итак, в случае полупроводниковой структуры типа бутилзамещенного бисфталоцианина эрбия изменение параметра  $Q$  в ходе аппроксимации оптических характеристик всего лишь на порядок позволяет растянуть подгоночную кривую для действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 7.7), но в тоже время существенно возрастает амплитуда кривой, отвечающей спектральному поведению мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 7.6). При этом все остальные параметры подгонки остаются неизменными.



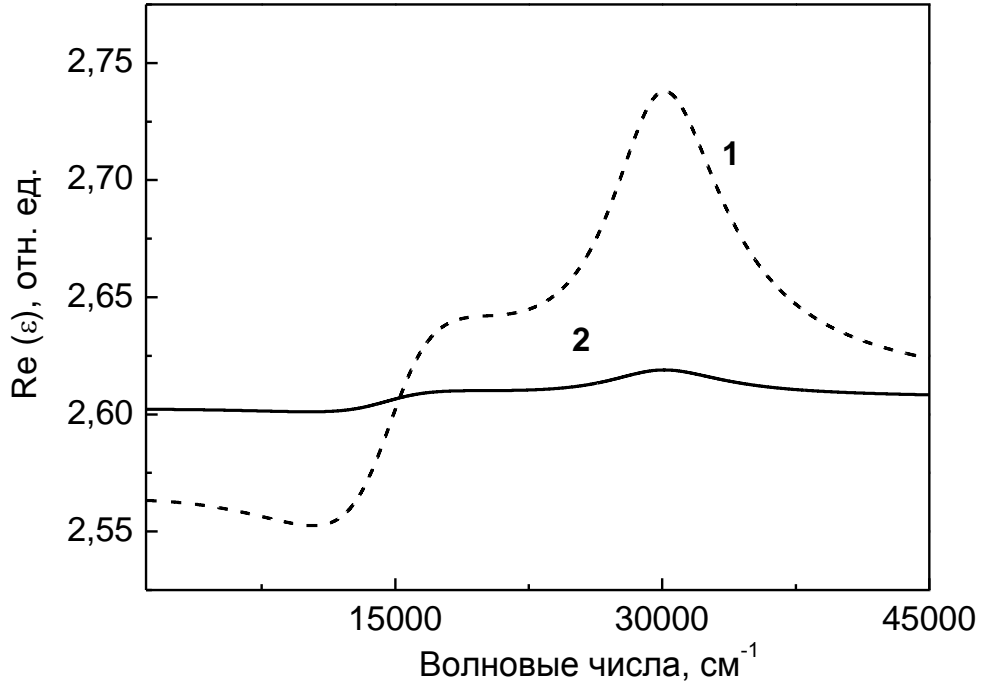


Рисунок 7.7. Теоретические зависимости действительной части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного бисфталоцианина эрбия. Значения параметров те же, что и на рис. 7.6.

Для органических полупроводниковых структур типа трифталоцианина эрбия исходная система уравнений (17)–(18) имеет следующий вид:

$$kd_{1n}^r - 2(\xi_{21} + \xi_{23})d_{2n}^r - 2(\xi_{32} + \xi_{34})d_{3n}^r - 2(\xi_{43} + \xi_{45})d_{4n}^r - 2\xi_{54}d_{5n}^r = a_1^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (36)$$

$$-2\xi_{12}d_{1n}^r + kd_{2n}^r - 2(\xi_{32} + \xi_{34})d_{3n}^r - 2(\xi_{43} + \xi_{45})d_{4n}^r - 2\xi_{54}d_{5n}^r = a_2^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (37)$$

$$-2\xi_{12}d_{1n}^r - 2(\xi_{21} + \xi_{23})d_{2n}^r + kd_{3n}^r - 2(\xi_{43} + \xi_{45})d_{4n}^r - 2\xi_{54}d_{5n}^r = a_3^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (38)$$

$$-2\xi_{12}d_{1n}^r - 2(\xi_{21} + \xi_{23})d_{2n}^r - 2(\xi_{32} + \xi_{34})d_{3n}^r + kd_{4n}^r - 2\xi_{54}d_{5n}^r = a_4^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (39)$$

$$-2\xi_{12}d_{1n}^r - 2(\xi_{21} + \xi_{23})d_{2n}^r - 2(\xi_{32} + \xi_{34})d_{3n}^r - 2(\xi_{43} + \xi_{45})d_{4n}^r + kd_{5n}^r = a_5^{3/2}\varepsilon_h E_{0n} \quad (40)$$

Здесь, как было оговорено ранее, мы приводим результаты только для параллельной ориентации молекул относительно исходной подложки, но в расчетах по умолчанию учитывались оба вклада.

Решение системы уравнений (36)–(40) можно получить в виде:

$$d_{1n}^r = \frac{R_{d1} + iI_{d1}}{R_{\Delta}^2 + I_{\Delta}^2}, \quad d_{2n}^r = \frac{R_{d2} + iI_{d2}}{R_{\Delta}^2 + I_{\Delta}^2}, \quad d_{3n}^r = \frac{R_{d3} + iI_{d3}}{R_{\Delta}^2 + I_{\Delta}^2}, \quad d_{4n}^r = \frac{R_{d4} + iI_{d4}}{R_{\Delta}^2 + I_{\Delta}^2}, \quad d_{5n}^r = \frac{R_{d5} + iI_{d5}}{R_{\Delta}^2 + I_{\Delta}^2},$$

$$R_{d1} = a_1^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 R_\Delta + 16\Omega_2 R_\Delta - 8XD_2 R_\Delta - C_1 R_\Delta + I_4 I_\Delta a_1^{3/2} E_0 \varepsilon - 8\delta D_2 I_\Delta,$$

$$I_{d1} = I_4 a_1^{3/2} E_0 \varepsilon R_\Delta - 8\delta D_2 R_\Delta - I_\Delta a_1^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 - 16\Omega_2 I_\Delta + 8XD_2 I_\Delta + C_1 I_\Delta, \quad I_4 = 4\delta X(X^2 - \delta^2),$$

$$R_4 = X^4 + \delta^4 - 6X^2 \delta^2,$$

$$I_\Delta = 4\delta X^2(X^2 - \delta^2) - 6X^2 \delta^3 + \delta X^4 + \delta^5 + 16\delta(\xi_{12}(\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}(\xi_{21} + \xi_{23}) + (\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}(\xi_{21} + \xi_{23}) + \xi_{23})(\xi_{34} + \xi_{32}) + \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{23} + \xi_{21})(\xi_{32} + \xi_{34}) + \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{43} + \xi_{45})^2 + \xi_{12}(\xi_{43} + \xi_{45})^2(\xi_{21} + \xi_{23})),$$

$$R_\Delta = 10X^3 \delta^2 - 5X\delta^4 - X^5 + 16X(\xi_{12}(\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}(\xi_{21} + \xi_{23}) + (\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}(\xi_{21} + \xi_{23}) + \xi_{23})(\xi_{34} + \xi_{32}) + \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{23} + \xi_{21})(\xi_{32} + \xi_{34}) + \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{43} + \xi_{45})^2 + \xi_{12}(\xi_{43} + \xi_{45})^2(\xi_{21} + \xi_{23})) - 64((\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}\xi_{12} + 2\xi_{54}\xi_{12}(\xi_{43} + \xi_{45})^2(\xi_{23} + \xi_{21}))$$

$$\Omega_2 = (\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}(a_5^{3/2} + a_4^{3/2} + a_3^{3/2} + a_2^{3/2})E_0 \varepsilon,$$

$$D_2 = (\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45})a_4^{3/2} E_0 \varepsilon + (\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}a_3^{3/2} E_0 \varepsilon + (\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{32} + \xi_{34})\xi_{54}a_2^{3/2} E_0 \varepsilon + \xi_{54}a_5^{3/2} E_0 \varepsilon(\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{43} + \xi_{45}),$$

$$C_1 = (\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45})\xi_{54}16a_1^{3/2} E_0 \varepsilon,$$

$$R_{d2} = a_2^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 R_\Delta + 16\Omega_3 R_\Delta - 8XD_3 R_\Delta - C_2 R_\Delta + I_4 I_\Delta a_2^{3/2} E_0 \varepsilon - 8\delta D_3 I_\Delta,$$

$$I_{d2} = I_4 a_2^{3/2} E_0 \varepsilon R_\Delta - 8\delta D_3 R_\Delta - I_\Delta a_2^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 - 16\Omega_3 I_\Delta + 8XD_3 I_\Delta + C_2 I_\Delta,$$

$$I_{d3} = I_4 a_3^{3/2} E_0 \varepsilon R_\Delta - 8\delta D_4 R_\Delta - I_\Delta a_3^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 - 16\Omega_4 I_\Delta + 8XD_4 I_\Delta + C_3 I_\Delta,$$

$$I_{d4} = I_4 a_4^{3/2} E_0 \varepsilon R_\Delta - 8\delta D_5 R_\Delta - I_\Delta a_4^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 - 16\Omega_5 I_\Delta + 8XD_5 I_\Delta + C_4 I_\Delta,$$

$$I_{d5} = I_4 a_5^{3/2} E_0 \varepsilon R_\Delta - 8\delta D_6 R_\Delta - I_\Delta a_5^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 - 16\Omega_6 I_\Delta + 8XD_6 I_\Delta + C_5 I_\Delta,$$

$$R_{d3} = a_3^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 R_\Delta + 16\Omega_4 R_\Delta - 8XD_4 R_\Delta - C_3 R_\Delta + I_4 I_\Delta a_3^{3/2} E_0 \varepsilon - 8\delta D_4 I_\Delta,$$

$$R_{d4} = a_4^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 R_\Delta + 16\Omega_5 R_\Delta - 8XD_5 R_\Delta - C_4 R_\Delta + I_4 I_\Delta a_4^{3/2} E_0 \varepsilon - 8\delta D_5 I_\Delta,$$

$$R_{d5} = a_5^{3/2} E_0 \varepsilon R_4 R_\Delta + 16\Omega_6 R_\Delta - 8XD_6 R_\Delta - C_5 R_\Delta + I_4 I_\Delta a_5^{3/2} E_0 \varepsilon - 8\delta D_6 I_\Delta,$$

$$C_2 = 16a_2^{3/2} E_0 \varepsilon \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45}),$$

$$C_3 = 16a_3^{3/2} E_0 \varepsilon \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{43} + \xi_{45})(\xi_{23} + \xi_{21}),$$

$$C_4 = 16a_4^{3/2} E_0 \varepsilon \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{34} + \xi_{32})(\xi_{23} + \xi_{21}),$$

$$C_5 = 16a_5^{3/2} E_0 \varepsilon \xi_{12}(\xi_{43} + \xi_{45})(\xi_{23} + \xi_{21})(\xi_{32} + \xi_{34}),$$

$$\Omega_3 = (a_1^{3/2} + a_3^{3/2} + a_4^{3/2} + a_5^{3/2})E_0 \varepsilon \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{34} + \xi_{32})(\xi_{43} + \xi_{45}),$$

$$\Omega_4 = (a_2^{3/2} + a_1^{3/2} + a_4^{3/2} + a_5^{3/2})E_0 \varepsilon \xi_{12}\xi_{54}(\xi_{23} + \xi_{21})(\xi_{43} + \xi_{45}),$$

$$\Omega_5 = (a_1^{3/2} + a_3^{3/2} + a_2^{3/2} + a_5^{3/2})E_0 \varepsilon_{12} \xi_{54} (\xi_{34} + \xi_{32})(\xi_{23} + \xi_{21}),$$

$$\Omega_6 = (a_1^{3/2} + a_3^{3/2} + a_4^{3/2} + a_2^{3/2})E_0 \varepsilon_{12} (\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{34} + \xi_{32})(\xi_{43} + \xi_{45}),$$

$$D_3 = a_4^{3/2} E_0 \varepsilon_{12} \xi_{54} (\xi_{43} + \xi_{45}) + a_5^{3/2} E_0 \varepsilon_{54} (\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45}) + a_1^{3/2} E_0 \varepsilon_{12} \xi_{54} (\xi_{32} + \xi_{34}) + a_3^{3/2} E_0 \varepsilon_{12} (\xi_{32} + \xi_{34})(\xi_{43} + \xi_{45}),$$

$$D_4 = (a_4^{3/2} E_0 \varepsilon_{54} + a_2^{3/2} E_0 \varepsilon_{12})(\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{43} + \xi_{45}) + a_5^{3/2} E_0 \varepsilon_{12} \xi_{54} (\xi_{23} + \xi_{21}) + a_1^{3/2} E_0 \varepsilon_{12} \xi_{54} (\xi_{43} + \xi_{45}),$$

$$D_5 = (\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{32} + \xi_{34})(a_3^{3/2} E_0 \varepsilon_{54} + a_1^{3/2} E_0 \varepsilon_{12}) + E_0 \varepsilon_{54} \xi_{12} (a_2^{3/2} (\xi_{21} + \xi_{23}) + a_5^{3/2} (\xi_{34} + \xi_{32})),$$

$$D_6 = (\xi_{21} + \xi_{23})(\xi_{43} + \xi_{45}) E_0 \varepsilon (a_2^{3/2} (\xi_{32} + \xi_{34}) + a_1^{3/2} \xi_{12}) + (\xi_{32} + \xi_{34}) \xi_{12} E_0 \varepsilon (a_3^{3/2} (\xi_{23} + \xi_{21}) + a_4^{3/2} (\xi_{34} + \xi_{45}))$$

Результаты теоретических расчетов представлены на рисунках 7.8–7.9. Полученные из подгоночных кривых данные позволяют рассчитать значение  $\varepsilon$ , которое оказалось равным 3.0.

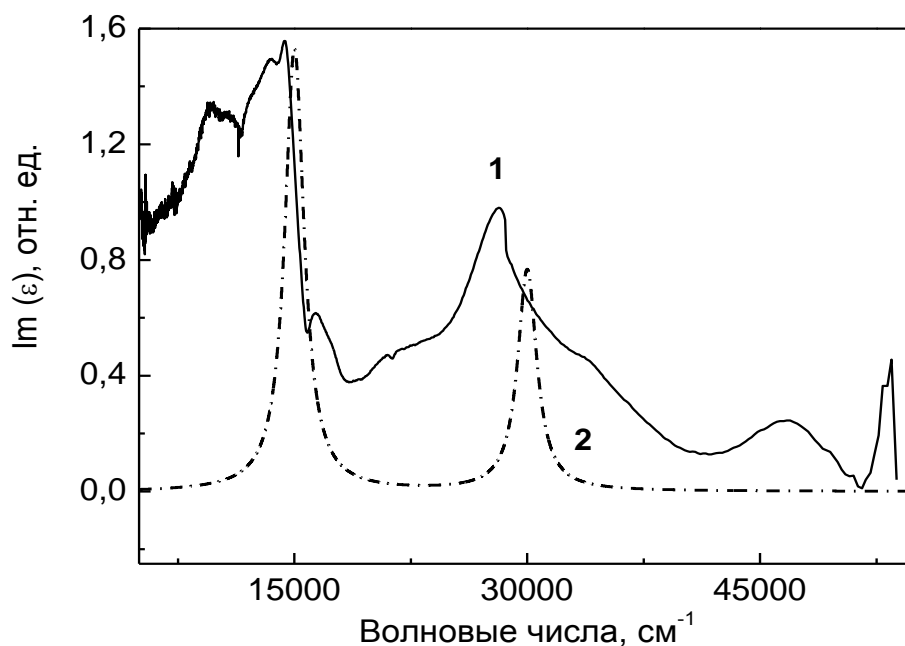


Рисунок 7.8. Экспериментальная (кривая 1) и теоретическая (кривая 2) зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от волнового числа для бутилзамещенного трифталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки следующие:  $\gamma = 1500 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 2 \cdot 10^7$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ,  $a_1/a_2 = 1100$ ,  $a_1 = 11 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 11 \text{ \AA}$ ,  $a_4 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_5 = 11 \text{ \AA}$ ,  $r_1 = 1.0 \text{ \AA}$ ;  $r_2 = 2.5 \text{ \AA}$ ;  $r_3 = 4.0 \text{ \AA}$ ,  $r_4 = 5.5 \text{ \AA}$ ;  $r_5 = 7.0 \text{ \AA}$ .

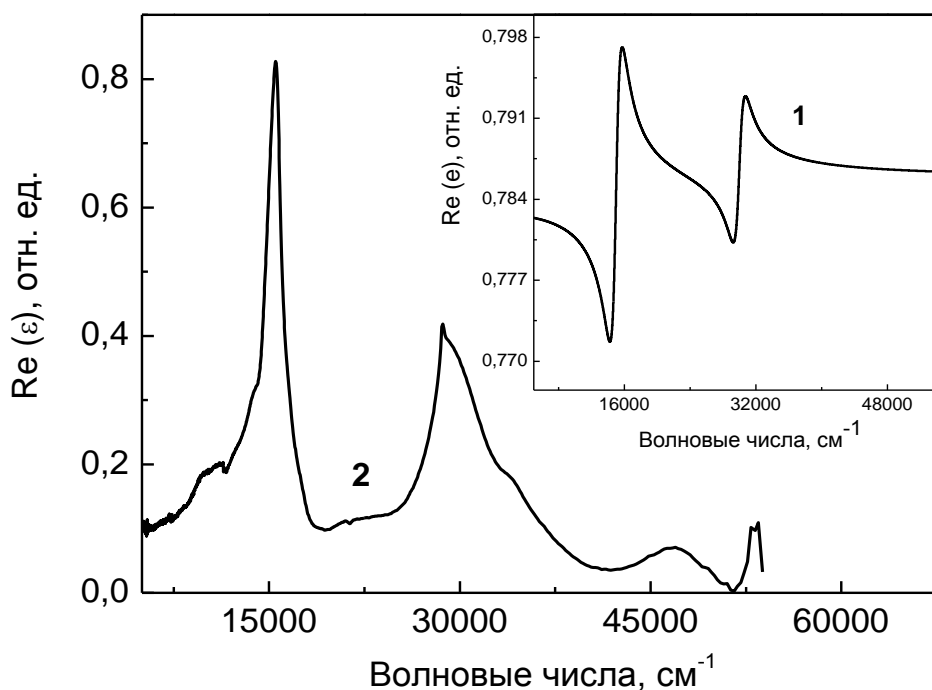


Рисунок 7.9. Экспериментальная (кривая 1) и теоретическая (кривая 2) зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного трифталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки те же, что и на рис.

7.8.

Недостатком проведенной аппроксимации для органических полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного трифталоцианина является тот факт, что в данном случае введение амплитудных коэффициентов или функций требуется как для кривой мнимой части диэлектрической проницаемости, так и для действительной. Это можно объяснить тем, что для пентамера в расчетных формулах присутствует четвертые и пятые степени зависимости подгоночных параметров от частоты. Причем, вариация параметров  $Q$  и  $\gamma$  в этом случае может в значительной степени отразиться на поведении обеих теоретических кривых. Хотя, если учесть данное обстоятельство, то зависимость  $\varepsilon''(\omega)$  описывается в рамках предложенной модели достаточно хорошо. Значения параметров подгонки для полупроводникового комплекса из молекул трифталоцианина эрбия имеют следующие значения:  $\gamma = 1500 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q = 2 \cdot 10^7$ ,  $a_1/a_2 = 1100$ ,  $\varepsilon = 3.0$ ;  $a_1 = 11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_4 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_5 = 11.0 \text{ \AA}$ ;  $r_1 = 1.0 \text{ \AA}$ ;  $r_2 =$

2.5Å;  $r_3 = 4.0\text{Å}$ ,  $r_4 = 5.5\text{Å}$ ;  $r_5 = 7.0\text{Å}$ . Из сказанного можно сделать вывод, что полученные для данной полупроводниковой структуры значения подгоночных параметров являются оптимальными в рамках выбранной модели.

В работе [135] показано, что в рамках выбранной модели для металла показатель затухания может принимать значения до  $500\text{ см}^{-1}$ . Также в работе [135] говорится, что величина  $\gamma$  зависит и от размеров взаимодействующих частиц, однако, конкретной зависимости не приводят. Если учесть, что органический полупроводник имеет достаточно большое сопротивление, то полученные из аппроксимационной формулы значения показателя затухания показывают, что в структурах типа фталоцианина распространение возмущения происходит с меньшей скоростью. Полученное в ходе расчетов значение статической диэлектрической проницаемости для фталоцианиновых полупроводников меньше, чем в случае металлических композитов, что не характерно для фталоцианиновых структур. Однако в рамках данной модели в [135] сказано, что под стоящей в уравнениях (17)–(20) и (23)–(25)  $\epsilon_n$  подразумевается диэлектрическая проницаемость всей системы, включая молекулы фталоцианина, ионы эрбия, а также молекулы растворителя, в качестве которого выступал толуол. Также при анализе полученных данных следует отметить, тот факт, что результаты теоретической аппроксимации также существенно зависят и от соотношений размеров взаимодействующих частиц. Наличие такой зависимости затрудняет выполнение более точной оценки, так как от соотношения размеров взаимодействующих частиц меняется спектральное положение экстремума. Необходимо отметить, что в структуре всех видов органических молекул присутствует три группы соединений. В случае монофталоцианина мы имеем один лиганд, один ион эрбия и один противоион, компенсирующий избыток заряда. Для многослойных структур типа бис- и трифталоцианина также необходимо учитывать парное взаимодействие следующих друг за другом компонентов молекулы.

Зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, полученные из обработанных спектров отражения, совпадают с экспериментальными зависимостями, представленными в работе [137].

Для проверки полученных данных был привлечен другой подход, применяемый для описания оптических свойств органических полупроводниковых материалов.

Согласно методике, предложенной в работе [138], зависимость  $\varepsilon(\omega)$  для органического полупроводника можно выразить следующим образом:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = A + Bw^2 + \frac{1}{\pi} \sum_j J_j \left( \frac{1}{w_{0j} - w - iG_j} + \frac{1}{w_{0j} + w + iG_j} \right). \quad (41)$$

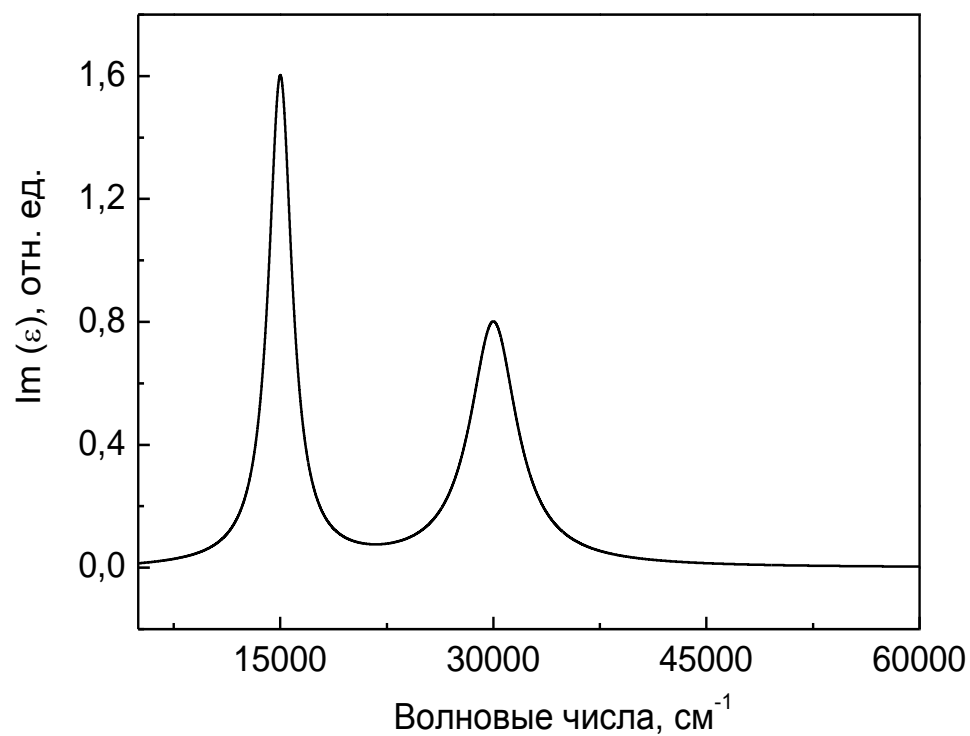
В формуле (41)  $A$  и  $B$  – подгоночные параметры, связанные со свойствами изучаемого образца,  $w$  – частота (или в нашем случае волновое число),  $J$  – интенсивность в максимуме,  $w_0$  – спектральное положение максимума,  $G$  – полуширина кривой.

Результаты моделирования дисперсионных зависимостей мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, выполненного согласно (41), показаны на рисунке 7.10.

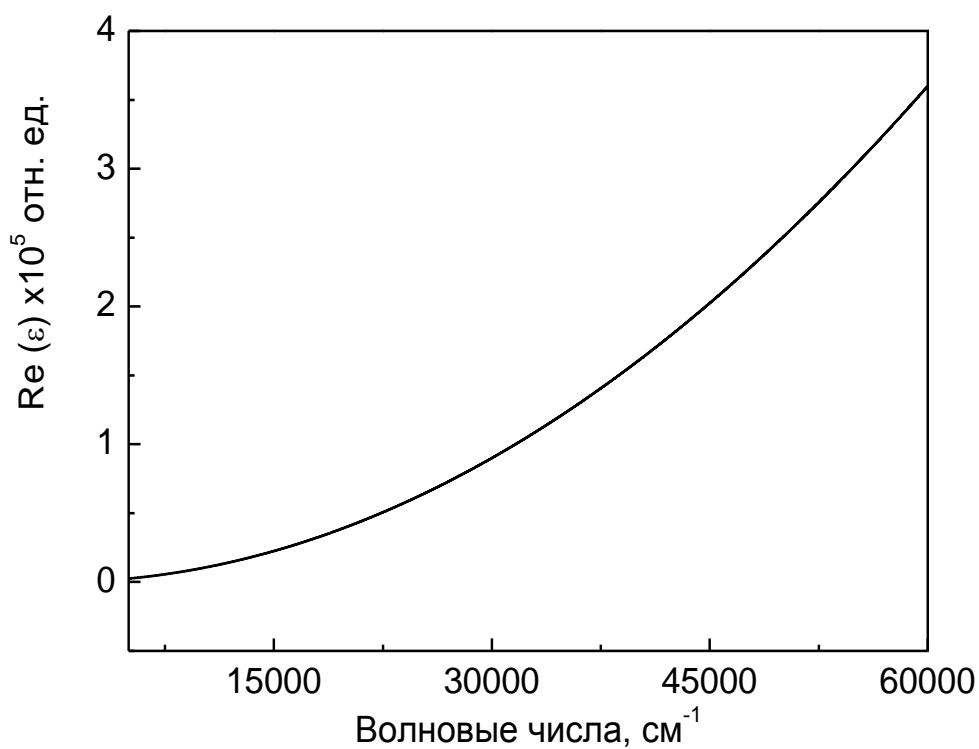
Данные подгонки согласно (41) имеют следующие значения:  $A=10$  и  $B=10$ ,  $J_1=100$ ,  $J_2=200$ ,  $G_1=1000$ ,  $G_2=2000$ .

Как видно из данных, показанных на рисунке 7.10, данный метод недостаточно хорошо описывает действительную часть диэлектрической проницаемости, хотя мнимая часть может быть охарактеризована с достаточной степенью точности. К тому же данный метод не позволяет однозначно решить проблему введения в подгоночные данные амплитудных функций, несмотря на то, что полученные значения параметров  $G$  достаточно близки к значениям, полученным для моно- и трифталоцианиновых структур.

Однако в алгоритме, предложенном в работе [138], есть интересное предложение – характеризовать каждый из двух максимумов своим параметром затухания.



a



b

Рисунок 7.10. Теоретические зависимости мнимой (а) и действительной (b) частей диэлектрической проницаемости, полученные для полупроводниковой структуры на основе молекул монофталоцианина эрбия.

Расчет произведен согласно формуле (41).

В рамках этой идеи было проведено несколько расчетов с использованием подхода, изложенного в работах [133–135].

Результаты расчетов с учетом наличия двух коэффициентов затухания, характеризующих каждый свой максимум на экспериментальной кривой. Но, как показано на рисунках 7.11–7.12, дополнительной информации введение второго коэффициента, характеризующего релаксационные процессы в электронных переходах, не предоставляет.

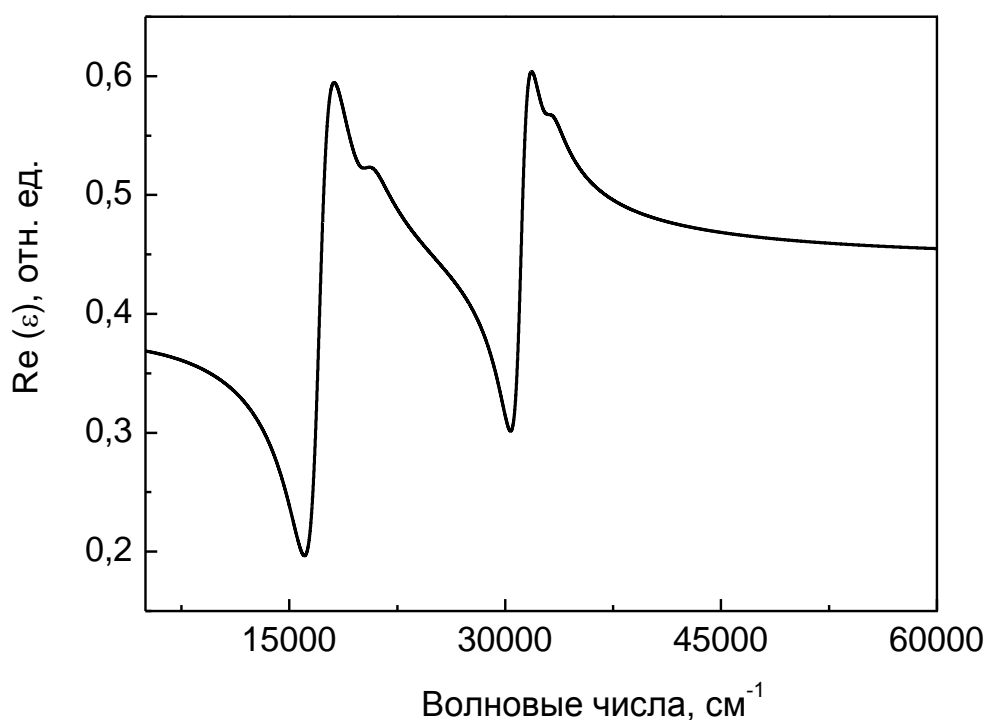


Рисунок 7.11. Теоретическая зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки следующие:  $\gamma_1 = 2100 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 1500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Q = 10^8$ ,  $a_1/a_2 = 1100$ ,  $\epsilon = 2.0$ .

К тому же избежать введения амплитудных функций для теоретических кривых для полупроводниковой структуры из трифталоцианина эрбия, тоже не представляется возможным. Расхождение значений амплитуд в теоретической и экспериментальной кривых также остается достаточно большим, что еще раз доказывает правильность изначально выбранной постановки задачи.



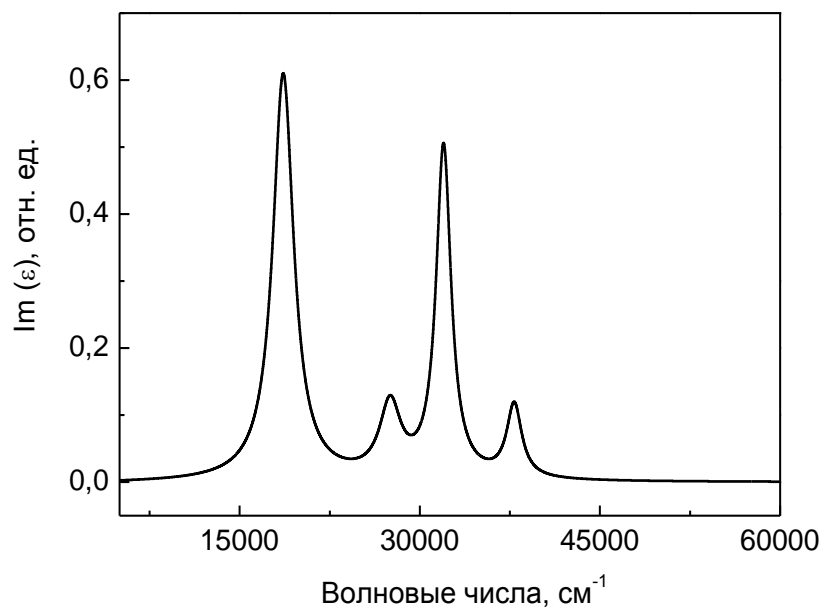


Рисунок 7.12. Теоретическая зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки те же, что и на рис. 7.11.

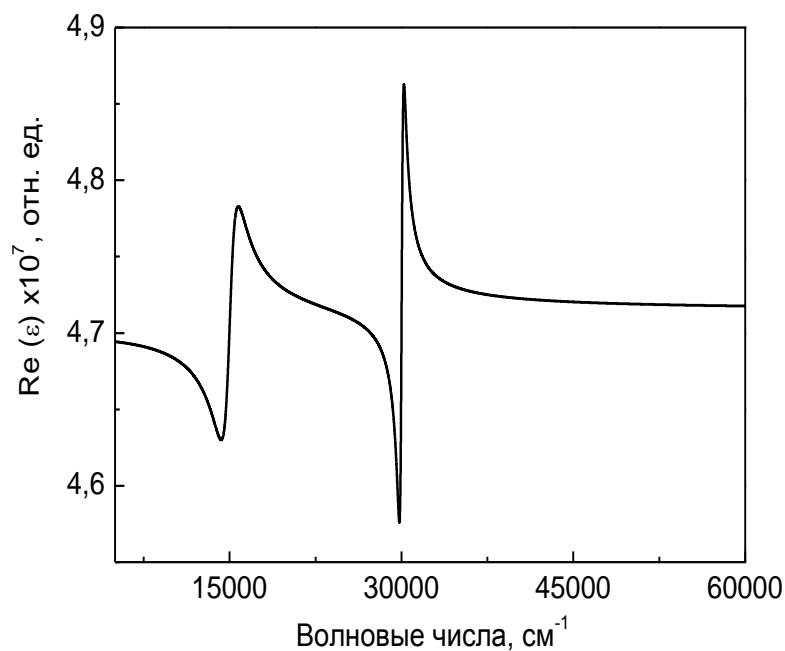


Рисунок 7.13. Теоретическая зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от волнового числа для бутилзамещенного трифталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки следующие:  $\gamma_1 = 1500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $Q = 2 \cdot 10^7$ ,  $a_1/a_2 = 1100$ ,  $\epsilon = 3.0$ ;  $a_1 = 11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_4 = 0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_5 = 11.0 \text{ \AA}$ ;  $r_1 = 1.0 \text{ \AA}$ ;  $r_2 = 2.5 \text{ \AA}$ ;  $r_3 = 4.0 \text{ \AA}$ ,  $r_4 = 5.5 \text{ \AA}$ ;  $r_5 = 7.0 \text{ \AA}$ .

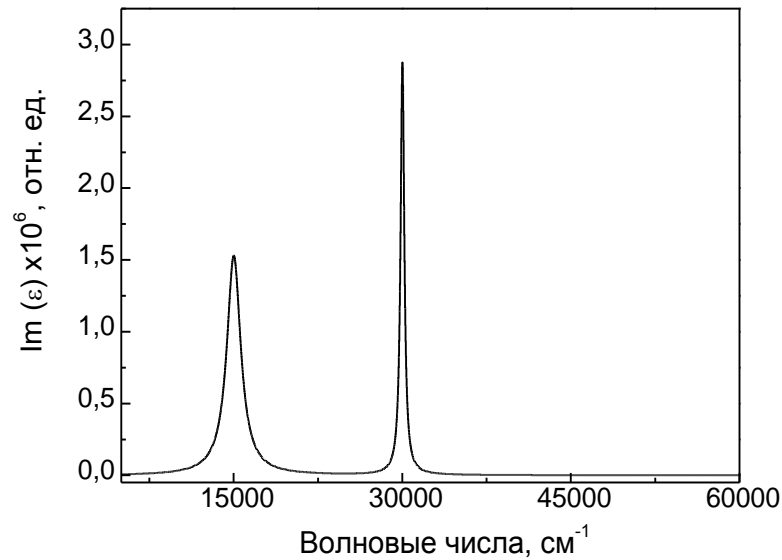


Рисунок 7.14. Теоретическая зависимость мнимой части  $\varepsilon$  от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного трифталоцианина эрбия. Значения параметров подгонки те же, что и на рис. 7.13.

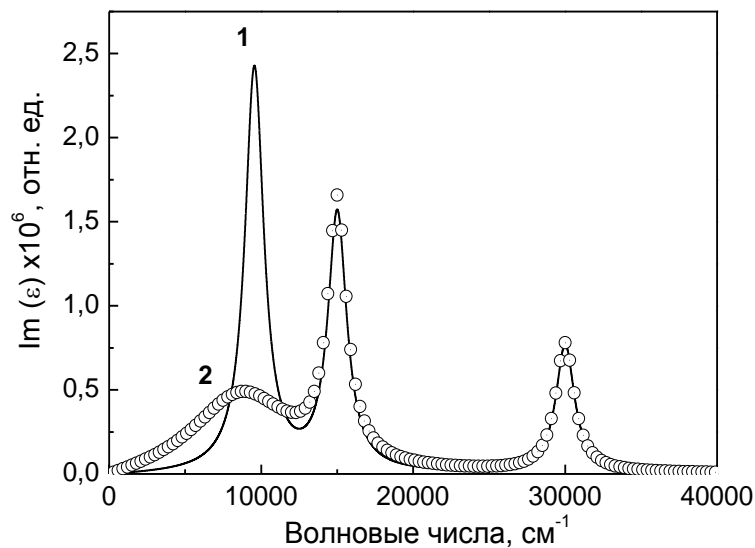


Рисунок 7.15. Теоретическая зависимость мнимой части  $\varepsilon$  от волнового числа для бутилзамещенного трифталоцианина эрбия с учетом наличия третьего экстремума на  $9450 \text{ см}^{-1}$ . Значения параметров подгонки следующие: кривая

1 –  $\gamma_1=1500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_2= 500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_3=1500 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q=2 \cdot 10^7$ ,  $a_1/a_2=1100$ ,  $\varepsilon=3.0$ ;  
 $a_1=11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_2=0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3=11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_4=0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_5=11.0 \text{ \AA}$ ;  $r_1=1.0 \text{ \AA}$ ;  $r_2=2.5 \text{ \AA}$ ;  $r_3=4.0 \text{ \AA}$ ,  
 $r_4=5.5 \text{ \AA}$ ;  $r_5=7.0 \text{ \AA}$ ; кривая 2 –  $\gamma_1=1500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_2=1500 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma_3=8000 \text{ см}^{-1}$ ,  $Q=2 \cdot 10^7$ ,  
 $a_1/a_2=1100$ ,  $\varepsilon=3.0$ ;  $a_1=11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_2=0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_3=11.0 \text{ \AA}$ ,  $a_4=0.01 \text{ \AA}$ ,  $a_5=11.0 \text{ \AA}$ ;  $r_1=1.0 \text{ \AA}$ ;  
 $r_2=2.5 \text{ \AA}$ ;  $r_3=4.0 \text{ \AA}$ ,  $r_4=5.5 \text{ \AA}$ ;  $r_5=7.0 \text{ \AA}$ .

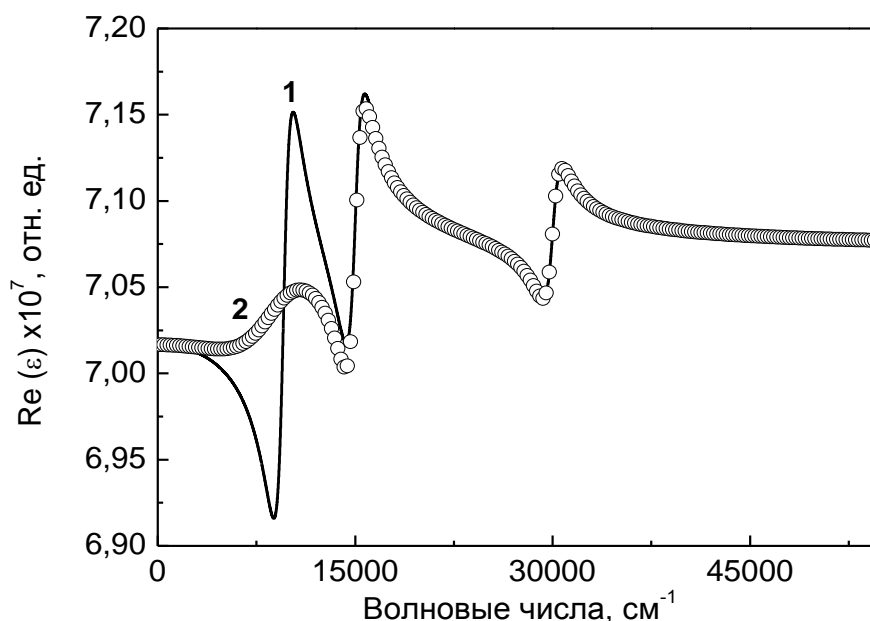


Рисунок 7.16. Теоретическая зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от волнового числа для полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного трифталоцианина эрбия с учетом наличия третьего экстремума на  $9450 \text{ см}^{-1}$ . Значения параметров подгонки те же, что и на рис. 7.15.

Стоит также отметить то обстоятельство, что на дисперсионных зависимостях мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости для полупроводниковой структуры трифталоцианина эрбия можно заметить четкий максимум на  $9450 \text{ см}^{-1}$  (рис. 7.15, 7.16). В литературе данных о наличии подобных экстремумов в зависимостях диэлектрических функций нет. Этот экстремум отсутствует в спектральных зависимостях моно- и бисфталоцианина, несмотря на то обстоятельство, что все три полупроводниковые структуры нанесены одним и тем же методом на одинаковые подложки и имеют одинаковые комплексообразователи и молекулярные группы в составе макромолекул.

Как показано на рис. 7.16. (кривая 1), аппроксимация мнимой части диэлектрической проницаемости в рамках стандартной модели дипольного квазистатического приближения приводит к тому, что интенсивность первого максимума резко возрастает по сравнению с остальными, однако на экспериментальной кривой это не так (рис. 7.9, кривая 1). Введение же

дополнительного параметра ( $\gamma_3$ ) позволяет это несоответствие устранить (рис. 7.15, кривая 2), недостаток этой процедуры состоит в том, что введение нового коэффициента ( $\gamma_3$ ) «сужает» кривую действительной части диэлектрической проницаемости (рис. 7.15, кривые 1–2). Введение дополнительных амплитудных функций все же необходимо и в этом случае. Значение  $\gamma_3$  принимает значение  $8000 \text{ см}^{-1}$ .

Факт, который может также влиять на разницу в амплитудах теоретических и экспериментальных кривых – это возможная неоднородность или шероховатость поверхности органического полупроводника. Вследствие поверхностной неоднородности может иметь место потеря в интенсивности сигнала из-за рассеяния электромагнитного излучения видимого диапазона спектра.

Подводя итог проведенной работе, можно резюмировать, что в рамках теории дипольного квазистатического приближения выполнено теоретическое моделирование дисперсионных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для группы органических полупроводниковых структур на основе молекул бутилзамещенных моно-, бис- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия в качестве комплексообразователей. В ходе теоретических расчетов показано, что значение статической диэлектрической проницаемости в исследуемых материалах может изменяться от 2 (монофталоцианин эрбия) до 3 (трифталоцианин эрбия). Значения показателя электронной релаксации могут изменяться следующим образом:  $\gamma = 2100 \text{ см}^{-1}$  для монофталоцианина эрбия;  $\gamma = 8000 \text{ см}^{-1}$  для бисталоцианина эрбия и  $\gamma = 1500 \text{ см}^{-1}$  для трифталоцианина эрбия. На дисперсионных зависимостях мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости обнаружен новый максимум на  $9450 \text{ см}^{-1}$ . В ходе проделанной работы также было показано, что введение в расчетные формулы дополнительных параметров не приводит к существенным изменениям результатов, что доказывает корректность изначально выбранной постановки задачи.

## Основные результаты и выводы

1. Получены спектры пропускания  $T(\omega)$  фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне волновых чисел от  $500 \text{ см}^{-1}$  до  $40000 \text{ см}^{-1}$ . Показано, что в исследуемых материалах диссипация энергии излучения ближнего ИК–диапазона происходит вследствие протекания двух процессов: за счет внутрицентровых переходов в атоме эрбия и за счет переноса заряда в ближайших к центру молекулы фталоцианина атомах углерода.

2. Получены зависимости оптической плотности на длине волны 1.5 мкм от толщины исследуемых образцов. 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.

3. Методом комбинационного рассеяния света исследованы планарные структуры бутилзамещенного фталоцианина эрбия типа монофталоцианинов и сэндвич-подобные структуры типа трифталоцианина эрбия. Выявлено присутствие четырех пиков в области больших рамановских сдвигов, причем данные спектральные особенности проявляются только в структурах типа трифталоцианина эрбия. В спектре монофталоцианина эрбия аналогичных полос не обнаружено. Установлено, что наблюдаемые четыре линии соответствуют слабым внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец.

4. Показано, что с увеличением количества органических лигандов в молекулярной структуре величина энергии активации электрической проводимости существенно уменьшается. Обнаружено, что в электропроводности образцов доминирующий вклад вносят энергетические состояния, возникшие в результате взаимодействия нескольких органических лигандов. Показано, что перенос носителей заряда в исследуемых полупроводниковых комплексах может осуществляться непрямой способ.

5. Исследованы спектры фотолюминесценции неупорядоченных полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианиновых

комплексов, содержащих ионы эрбия и лютеция в качестве комплексообразователя. Обнаружены пики фотолюминесценции на длинах волн 888 нм (1.4 эВ), 760 нм (1.6 эВ) и 708 нм (1.75 эВ), что может быть обусловлено электронными переходами внутри самих органических комплексов, причем при внедрении металлического комплексообразователя максимум фотолюминесценции на 708 нм не наблюдается.

6. Проведен анализ спектральных особенностей полупроводниковых структур на основе заряженных комплексов фталоцианина. Установлено, что при изменении распределения зарядовой плотности в макромолекулах наблюдается изменение энергии вибронных состояний, что проявляется в виде отсутствия в спектрах некоторых мод (–С–Н–) и изменении спектрального положения остальных. Исследования электропроводности показали, что на активационной зависимости сопротивления от температуры появляется второй участок с энергией активации 0.48 эВ. В результате исследования люминесцентных свойств полупроводниковых структур на основе заряженных молекул фталоцианина был обнаружен четкий максимум ФЛ в области 529 нм. Выявлена природа появления данного экстремума в спектрах ФЛ и установлено, что это может быть обусловлено электронными переходами в электронной оболочке лантанидов.

7. В рамках теории дипольного квазистатического приближения выполнено теоретическое моделирование дисперсионных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости для группы органических полупроводниковых структур на основе молекул бутилзамещенных моно-, бис- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия в качестве комплексообразователей. Получены значения статической диэлектрической проницаемости для полупроводниковых структур на основе моно-, бис- и трифталоцианина эрбия. Показано, что значение статической диэлектрической проницаемости в исследуемых материалах может изменяться от 2 (монофталоцианин эрбия) до 3 (трифталоцианин эрбия) – это удовлетворительно согласуется с литературными данными.

В заключении автор выражает глубокую благодарность профессору кафедры органической химии Л.Г. Томиловой за предоставленные для работы образцы фталоцианиновых комплексов, своему научному руководителю Д.Р. Хохлову за интересную постановку задачи, старшему научному сотруднику Л.И. Рябовой за плодотворные дискуссии, доценту А.В. Зотееву, старшему преподавателю П.А. Форшу, старшему научному сотруднику В.Е. Пушкареву и старшему научному сотруднику М.О. Бреусовой, Ю.В. Рябчикову, аспирантам М.Н. Мартышову, Д.А. Мамичеву и Е.В. Тихонову за помощь в проведении эксперимента, а также всем сотрудникам и аспирантам кафедры.

### Список используемой литературы

- [1] Wood J., Viruses rise to the surface. // *Materialstoday*, 2006, vol.9, 4, pp.15.
- [2] Wood J., Droplet size key for printing organic transistors. // *Materialstoday*, 2008, vol.11, №5, pp.9.
- [3] Green M.E., Recipe for hydrogel onions. // *Materialstoday*, 2008, vol.11, №5, pp.15.
- [4] Green M.E., Just add water to change nanocomposite stiffness. // *Materialstoday*, 2008, vol.11, №5, pp.16.
- [5] Stevens M.M., Biomaterials for bone tissue engineering. // *Materialstoday*, 2008, vol.11, №5, pp.18-25.
- [6] MacNeil S., Biomaterials for tissue engineering of skin. // *Materialstoday*, 2008, vol.11, №5, pp.26-35.
- [7] Laura M.Y.Yu., Leipzig N.D., Molly S., Promoting neuron adhesion and growth. // *Materialstoday*, 2008, vol.11, №5, pp.36-43.
- [8] Moroni L., Elisseff J.H, Biomaterials engineered for integration. // *Materialstoday*, 2008, vol.11, №5, pp.44-51.
- [9] Wang L., Fine D., Dobadalapur A., Nanoscale chemical sensor based on organic thin-film transistors. // *Applied Physics Letters*, 2004, vol.85, №26, pp.6386-6388.
- [10] Salleo A., Charge transport in polymeric transistors. // *Materialstoday*, 2007, vol.10, №3, pp.38-45.
- [11] Dimitrakopoulos C. D., Mascaro D. J., Organic thin- film transistors: A review of recent advances. // *IBM J. RES. & DEV.*, 2001, vol.45, 1, pp.11-27.
- [12] Facchetti A., Semiconductor for organic transistors. // *Materialstoday*, 2007, vol.10, №3, pp.28-37.
- [13] Reese C., Zhenan B., Organic single-crystal field-effect transistors. // *Materialstoday*, 2007, vol.10, №3, pp.20-27.
- [14] Balazs A., Modeling self-healing materials. // *Materialstoday*, 2007, vol.10, №9, pp.18-23.
- [15] Buehler M.J., Ackbarow T., Fracture mechanics of protein materials. //



Materialstoday, 2007, vol.10, №9, pp.46-58.

[16] Eloi J.-C., Chabanne L., Whittell G.R., Manners I., Metallopolymers with emerging application. // Materialstoday, 2008, vol.11, №4, pp.28-36.

[17] Ломова Т. Н., Основы синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов. // Рецензированный курс лекций, г. Ивановский государственный химико-технологический университет, 2006.

[18] Tolbin A. Yu., Tomilova L. G., and Zefirov N. S., Structural modification of unsymmetrically substituted monophthalocyanines by nucleophilic reactions. // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2005, vol.54, No.9, pp.2099—2103.

[19] Ломова Т. Н., Соколова Т. Н. Структура и реакционная способность металлфталоцианинов в процессах диссоциации. // В кн. Успехи химии порфиринов, 1999, Т. 2. С.-Пб, Изд-во С.-Пб Госуниверситета. С. 167-188.

[20] Davidenko N. A., Spitsyna N. G., Lobach A. S., Breusova M. O., Tomilova L. G., and Yakushchenko I. K. Electrical conductivity and photoconductivity of films of composites based on poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] with additions of zinc octabutyl phthalocyanine and C<sub>60</sub>. // Theoretical and Experimental Chemistry, 2006, vol. 42, №5, pp.277-281.

[21] Шведене Н. В., Бельченко Н. Н., Старушко Н. В., Щербакова М. М., Томилова Л. Г., Плетнев И. В., Салицилат-селективные мембранные электроды на основе металлофталоцианинов. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия., 1999, т. 40, №3, стр.160-164.

[22] Kalashnikova I. P., Zhukov I. V., Tomilova L. G., and Zefirov N. S., Hexadecabenzoyloxy(diphthalocyanines) of rare\_earth elements: synthesis and spectroscopic and electrochemical characteristics. // Russian Chemical Bulletin, International Edition, 2005, Vol. 54, №9, pp. 2094—2098.

[23] Mentec A., Pondaven A., Kerbaol J.-M., L'Her M., Dimerization of a highly unsymmetrical lutetium bisphthalocyanine in solution. // Inorganic Chemistry Communications, 2006, vol. 9, pp. 810—813.

- [24] Ishikawa N., Sugita M., Tanaka N., Ishikawa T., Koshihara S.-Ya, and Kaizu Y., Upward Temperature Shift of the Intrinsic Phase Lag of the Magnetization of Bis(phthalocyaninato)terbium by Ligand Oxidation Creating an  $S = 1/2$  Spin. // *Inorganic Chemistry*, 2004, vol. 43, pp. 5498-5500.
- [25] Ishikawa N., Iino T., and Kaizu Y., Determination of Ligand-Field Parameters and f-Electronic Structures of Hetero-Dinuclear Phthalocyanine Complexes with a Diamagnetic Yttrium(III) and a Paramagnetic Trivalent Lanthanide Ion. // *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol.106, pp.9543-9550.
- [26] Ishikawa N., Okubo T., and Kaizu Y., Spectroscopic and Quantum Chemical Studies of Excited States of One- and Two-Electron Oxidation Products of a Lutetium Triple-Decker Phthalocyanine Complex. // *Inorg. Chem.*, 1999, vol.38, pp.3173-3181
- [27] Ishikawa N., Iino T., and Kaizu Y., Interaction between f-Electronic Systems in Dinuclear Lanthanide Complexes with Phthalocyanines. // *J. AM. CHEM. SOC.*, 2002, vol.124, pp.11440-11447.
- [28] Толбин А.Ю., Томилова Л.Г., Зефиоров Н.С., Несимметрично замещенные фталоцианины: синтез и модифицирование структуры. // *Успехи химии*, 2007, т. 76, №7, стр. 732-744.
- [29] Юрпе Т. А., Рудая Л. И., Климова Н. В., Шаманин В. В., Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств. // *ФТП*, 2003, т. 37, стр. 835-843.
- [30] Китайгородский А. И., Молекулярные кристаллы. // *М. Наука*, 1971. стр.160.
- [31] Casu M. B., Zou Y., Kera S., Batchelor D., Schmidt Th., and Umbach E., Investigation of polarization effects in organic thin films by surface core-level shifts. // *Physical Review B*, 2007, vol.76, pp.193311-1-193311-4.
- [32] Forrest S. R., Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. // *Chem. Rev.*, 1997, vol.97, p.1793
- [33] Koma, A., Molecular Beam Epitaxial Growth of Organic Thin Films. //, *Prog. Crystal Growth and Charaact.*, 1995, vol. 30, pp. 129-152.

- [34] Van Slyke S. A., Chen C. H., Tang C.W., Organic electroluminescent devices with improved stability. // *Appl. Phys. Lett.*, 1996, vol.69, p.2160.
- [35] Hashizume M. and Kunitake T., Preparation and functionalization of self-supporting (polymer/metal oxide) composite ultrathin films. // *RIKEN Review*, 2001, No.38, pp.36-39.
- [36] Пахомов Г. Л., Гапонова Д. М., Лукьянов Д. М., Леонов Е. С., Люминесценция в тонких пленках фталоцианина. // *ФТТ*, 2005, т.41, стр.164-167.
- [37] Комолов С. А., Лазнева Э. Ф., Комолов А. С., Длина свободного пробега медленных электронов в тонких пленках Си-фталоцианина. // *Письма в ЖТФ*, 2003, т.29, стр.13-19.
- [38] Достанко А. П., Технологии. // *Доклады БГУИР*, 2004, №3, стр.5-17.
- [39] Почтенный А. Е., Сагайдак Д. И., Федорук Г. Г., Мисевич А. В., Адсорбционно–резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу. // *ФТТ*, 1998, т.40, №4, стр.773-775.
- [40] Почтенный А. Е., Мисевич А. В., Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок свинца. // *Письма в ЖТФ*, 2003, т.29, стр.56-61.
- [41] Блинов Л. М., Ленгмюровские пленки. // *УФН*, 1988, т.155, стр.443-480.
- [42] Парибок И. В., Парфенова М. С., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Исследование моно- и мультимолекулярных органических пленок методом атомно-силовой спектроскопии. // *Материалы конференции «БелЗСМ-5»*, г. Минск, 7-8 октябрь 2002г, Белоруссия. (стр.99-102)
- [43] Guirek A. G., Basova T., Luneau D., Lebrun C., Kol'tsov E., Hassan A. K., and Ahsen V., Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of Mesomorphic Octakis(hexylthio)-Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Sandwich Complexes. // *Inorganic Chemistry*, 2006, vol.45, pp.1667-1676. (!!!)
- [44] Малюкин Ю. В., Товмаченко О. Г., Катрич Г. С., Кемниц К., Оптическая спектроскопия беспорядка в молекулярных цепочках (*J*-агрегатах). // *Физика Низких Температур*, 1998, т.24, стр.1171-1180.

- [45] Dimitrakopoulos C. D., Mascaro D. J., Organic thin- film transistors: A review of recent advances. // IBM J. RES. & DEV., 2001, vol.45, №1, pp.11-27.
- [46] Старицын С. Н., Яковенко С. А., Дубровин Е. В., Ломоносов А. М., Яминский И. В., Межмолекулярное узнавание на полимеризуемых лангмюровских монослоях, содержащих нуклеолипиды. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия., 2005, №4, стр.49-53.
- [47] Cox J. J., Bayliss S. M., Jones T. S., Influence of substrate orientation on the formation of ordered copper phthalocyanine overlayers on InAs. // Surf. Sci., 1999, vol.152, pp.433–435.
- [48] Ludwig C., Gompf B., Petersen J., Eisenmenger W., Mobus M.M, Zimmermann U., Karl N., Video-STM, LEED, and X-ray Diffraction Investigations of PTCDA on Graphite. // Zeitschrift für Physik - B: Condensed Matter, 1992, vol.86 S, pp.397 – 404.
- [49] Симон Ж., Андре Ж.-Ж., Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. // М. Мир, 1988, стр.102.
- [50] Filoti G., Kuz'min M. D., and J. Bartolomé., Mössbauer study of the hyperfine interactions and spin dynamics in  $\alpha$ -iron(II) phthalocyanine. // Physical Review B, 2006, vol.74, pp.134420-1-134420-13.
- [51] Yim S. and Jones T. S., Anomalous scaling behavior and surface roughening in molecular thin-film deposition. // Physical Review B, 2006, vol.73, pp.161305-1-161305-4.
- [52] Miller C. W., Sharoni A., Liu G., Colesniuc C. N., Fruhberger B., and Schuller I. K., Quantitative structural analysis of organic thin films: An x-ray diffraction study. // Physical Review B, 2005, vol.72, pp.104113-1-104113-6.
- [53] Cao L., Chen H-Z., Zhu L., Zhang X-B., Wang M., Optical absorption and structural studies of erbium biphthalocyanine sublimed films. // Materials Letters, 2003, vol.57, pp.4309–4314.
- [54] Gurek A. G., Basova T., Luneau D., Lebrun C., Kol'tsov E., Hassan A. K., and Ahsen V., Synthesis, Structure, and Spectroscopic and Magnetic Properties of

Mesomorphic Octakis(hexylthio)-Substituted Phthalocyanine Rare-Earth Metal Sandwich Complexes. // *Inorganic Chemistry*, 2006, vol.45, pp.1667-1676.

[55] 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 конференции «БелЗСМ-4», г. Гомель, 24-25 октябрь 2000г, Белоруссия. (стр.69-74)

[56] 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 конференции «БелЗСМ-4», г. Гомель, 24-25 октябрь 2000г, Белоруссия. (стр.54-59)

[57] Yim S., and Jones T. S., Chen Q., and Richardson N. V., Structure of H<sub>2</sub>Pc monolayers on InSb.111.A. // *Physical Review B*, 2004, vol.69, pp.235402-1–235402-8.

[58] Yim S., Jones T. S., Structure of phtalocyanine overlayers on the (100) surfaces of InAs and InSb. // *Surface Science*, 2002, vol.521, pp.151–159.

[59] Stöhr M., Wagner Th., Gabriel M., Weyers B., and Möller R., Direct observation of hindered eccentric rotation of an individual molecule:

Cu-phthalocyanine on C<sub>60</sub>. // *Physical Review B*, 2001, vol.65, pp.033404-1–033404-4. (Ссылка на диффузию димеров на кремнии!!)

[60] Hirose Y., Forrest S. R., Kahn A., Ordered, quasi-epitaxial growth of an organic thin film on Se-passivated GaAs(100). // *Appl. Phys. Lett.*, 1995, vol.66, p.944.

[61] Gerlach A., Schreiber F., Sellner S., Dosch H., Vartanyants I. A., Cowie B. C. C., Lee T.-L., and Zegenhagen J., Adsorption-induced distortion of F16CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study. // *Physical Review B*, 2005, vol.71, pp.205425-1–205425-7.

[62] Yim S., Heutz S., and Jones T. S., Influence of intermolecular interactions on the structure of phthalocyanine layers in molecular thin film heterostructures. // *Physical Review B*, 2003, vol.67, pp.165308-1–165308-8.

- [63] Yim S., Jones T. S., Ordered structures of phthalocyanine overlayers on unpassivated InAs and InSb surfaces. // *J. Phys. Condens. Matter*, 2003, vol.15, pp.S2631–S2646.
- [64] Fendrich M., Wagner Th., Stöhr M., and Möller R., Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C60: Experiments and molecular mechanics calculations. // *Physical Review B*, 2006, vol.73, pp.115433-1-115433-7.
- [65] Cheng W.-D., Wu D.-S., Zhang H., and Chen J.-T., Electronic structure and spectrum third-order nonlinear optics of the metal phthalocyanines PcM (M=Zn, Ni,TiO). // *Physical Review B*, 2001, vol.64, pp.125109-1-125109-11.
- [66] Sato M., Takeuchi A., Yamada T., Hoshi H., Ishikawa K., Mori T., and Takezoe H., Intermolecular transitions observed by electric-quadrupole-resonant second-harmonic generation in a discotic liquid crystal of phthalocyanine. // *Physical Review B*, 1997, vol.56, №6, pp.R6264-R6266.
- [67] Chakrabarti A., Schmidt A., and Valencia V., Fluegel B., Mazumdar S., Armstrong N., Peyghambarian N., Evidence for exciton-exciton binding in a molecular aggregate. // *Physical Review B*, 1998, vol.57, №8, pp.R4206-R4209.
- [68] Rousseau R., Aroca R., Rodriguez-Mendez M. L., Extended Huckel molecular orbital model for lanthanide bisphthalocyanine complexes. // *Journal of Molecular Structure*, 1995, vol.356, pp.49–62.
- [69] Davidson A. T., The effect of the metal atom on the absorption spectra of phthalocyanine films. // *J. Chem. Phys.*, 1982, vol.77, pp.168–172.
- [70] Harrison S. E., Assour J. M., Electron Spin Resonance of Concentrated Copper Phthalocyanine Crystals. // *J. Chem Phys*, 1964, vol.40, p.365.
- [71] Mack J., Stillman M., J., Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations. // *Coordination Chemistry Reviews*, 2001, vol.219, №221, pp.993-1032.
- [72] Gouterman M., Wagniere G.H., Snyder L.C., Spectra of Porphyrins Part II. Four Orbital Model. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1963, vol.11, pp.108-127.

- [73] Weiss C., Kobayashi C., Gouterman M., Spectra of Porphyrins Part III. Self-Consistent Molecular Orbital Calculations of Porphyrin and Related Ring Systems. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1965, vol.16, pp.415-450.
- [74] Weiss C.Jr., The Pi Electron Structure and Absorption Spectra of Chlorophylls in Solution. // *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1972, vol.44, pp.37-80.
- [75] McHugh A.J., Gouterman M., Weiss C.Jr., Porphyrins XXIV. Energy, Oscillator Strength, and Zeeman Splitting Calculations (SCMO-CI) for Phthalocyanine, Porphyrins, and Related Ring Systems. // *Theoret. chim. Acta (Berl.)*, 1972, vol.24, pp.346-370.
- [76] Ruocco A., Donzello M. P., Evangelista F., and Stefani G., Relevance of the electron energy-loss spectroscopy for in situ studies of the growth mechanism of copper phthalocyanine molecules on metal surfaces: Al.100. // *Physical Review B*, 2003, vol.67, pp.155408-1-155408-7. (Эпсилон моно=2,1)
- [77] Пахомов Г. Л., Гапонова Д. М., Лукьянов А. Ю., Леонов Е. С., Люминесценция в тонких пленках фталоцианина. // *ФТТ*, 2005, т.47, стр.164-167.
- [78] Берковиц В. Л., Зимин А. В., Казанский А. Г., Колосько А. Г., Рамш С. М., Теруков Е. И., Фенухин А. В., Улин В. П., Юппе Т. А., Kleider J. P. Влияние структуры молекул фталоцианинов меди на характер их упорядочения в тонких пленках, спектры фотолюминесценции и поглощения. // *ФТТ*, 2007, т.49, стр.262-266.
- [79] Bo S., Tang D., Liu X., Zhen Z., Synthesis, spectroscopic properties and electrochemistry of (2,9,16,23-tetrasubstituted phthalocyaninato) erbium complexes. // *Dyes and Pigments*, 2008, т.76, стр.35-40.
- [80] Богуславский Е. Г., Прохорова С. А., Надолинный В. А., Эволюция упорядоченных пленок фталоцианина меди по данным ЭПР. // *Журнал Структурной Химии*, 2005, т.46, №6, стр.1055-1063.
- [81] Papageorgiou N., Ferro Y., Salomon E., Allouche A., and Layet J. M., Giovanelli L., Le Lay G., Geometry and electronic structure of lead

phthalocyanine: Quantum calculations via density-functional theory and photoemission measurements. // *Physical Review B*, 2003, vol.68, pp.235105-1-235105-10.

[82] N. Karl, Charge carrier transport in organic semiconductors. // *Synthetic Metals*, 2003, vol.133–134, pp.649–657.

[83] Westgate C. R., and Warfield G., Drift mobility measurements in Metal-Free and Lead Phthalocyanine. // *The Journal of Chemical Physics*, 1967, vol.46, pp.94-97.

[84] Heilmeier G. H., Harrison S. E., Charge Transport in Copper Phthalocyanine Single Crystals. // *Physical Review*, 1963, vol.132, №5, pp.2010-2016.

[85] Heilmeier G. H., Warfield G., Measurement of the Hall Effect in metal-free phthalocyanine crystals. // *Physical Review Letters*, 1962, vol.8, №8, pp.309-311.

[86] Martinsen J., Palmer S. M., Tanaka J., Greene R. C., Hoffman B. M., Nickel phthalocyanine iodide: A highly-one-dimensional low-temperature molecular metal. // *Physical Review B*, 1984, vol.30, №11, pp.6269-6276. Здесь информация об эpsilon!!!

[87] Martin I., and Phillips P., Exchange coupling and high-temperature transport in M(phthalocyanine)I conductors. // *Physical Review B*, 1999, vol.60, №1, pp.530-532.

[88] Aristov V. Yu., Molodtsova O. V., Maslyuk V. V., Vyalikh D. V., Zhilin V. M., and Ossipyan Yu. A., Bredow T., Mertig I., Knupfer M., Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine: Experiment and theory. // *The Journal of Chemical Physics*, 2008, vol.128, pp.034703-1-034703-7.

[89] Гутман Ф., Лайонс Л., Органические полупроводники. // 1970, М. Мир.

[90] Топчиев А. В., Органические полупроводники. // 1963, Изд-во. Акад. Наук СССР, стр.146. – это [102]

[91] Van Faassen E., Kerp H., Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors. // *Sensors and Actuators B*, 2003, vol.88, pp.329-333.

[92] Xie D., Jiang Y., Pan W., Jiang J., Wu Z., Li Y., The characteristics and gas-



- sensing property of bis[phthalocyaninato] rare earth complexes based charge-flow transistor. // *Sensors and Actuators B*, 2002, vol.81, pp.210-217.
- [93] Xie D., Pan W., Jiang Y. D., Li Y. R., Erbium bis[phthalocyaninato] complex LB film gas sensor. // *Materials Letters*, 2003, т.57, стр.2395– 2398.
- [94] Lam M. K., Kwok K. L., Tse S. C., So S. K., Yuan J. B., Leung L. M., Gong M. L., Heterojunction OLEDs fabricated by Eu ternary complexes with conducting secondary ligands. // *Optical Materials*, 2006, т.28 стр.709–713.
- [95] Красновский А. А., Дж. Роджерс М. А., Гальперн М. Г., Кинни М. Е., Лукьянец Е. А., Тушение люминесценции синглетного молекулярного кислорода фталоцианинами и нафталоцианинами. // *Биоорганическая химия*, 1990, т.16, №10, стр.1413-1418.
- [96] Pakhomov G. L., Kuzin E. E., Murel A. V., NIR photoresponse in the mixed phthalocyanine films. // *Central European Journal of Physics*, 2006, vol.4, №4, pp.494-502.
- [97] Закамов В. Р., Леонов Е. С., Получение и исследование свойств пленочных гетероструктур фталоцианинов меди. // *Материалы III Международной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»*, 2003, Ставрополь, СевКавГТУ, стр.212.
- [98] Ильчук Г. А., Никитин С. Е., Николаев Ю. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И., Создание и свойства структур n-ZnO:Al/CoPc/p-Si. // *Письма в ЖТФ*, 2004, т.30, стр.82-88.
- [99] Никитин С. Е., Николаев Ю. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков Е. И., Шаманин В. В., Тонкопленочные фоточувствительные структуры на основе гетероконтакта полигомосопряженного кремнийорганического полимера и фталоцианина меди. // *Письма в ЖТФ*, 2005, т.31, стр.89-94.
- [100] Evangelisti M., Bartolome J., De Jongh L. J., Filoti G., Magnetic properties of a-iron.II. phthalocyanine. // *Physical Review B*, 2002, vol.66, pp.144410-1-144410-11.
- [101] Duarte J. P., Vilão R. C., Alberto H. V., Gil J. M., Gil F. P. S. C., Weidinger A., and Ayres de Campos N., Fostiropoulos K., Muoniated radical states in the

organic semiconductor phthalocyanine. // *Physical Review B*, 2006, vol.73, pp.075209-1-075209-6.

[102] Kumagai K., Mizutani G., Tsulioka H., Yamauchi T., and Ushioda S., Second-harmonic generation in thin films of copper phthalocyanine. // *Physical Review B*, 1993, vol.48, №19, pp.14488-14495.

[103] Chernonosov A. A., Koval V. V., Knorre D. G., Chernenko A. A., Derkacheva V. M., Lukyanets E. A., and Fedorova O. S., Conjugates of Phthalocyanines With Oligonucleotides as Reagents for Sensitized or Catalytic DNA Modification. // *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2004, vol.2006, pp.1-8.

[104] Батанова Е. А., Борисенкова С. А., Долотова О. В., Каляя О. Л., Синтез и некоторые свойства фталоцианина рения. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия*, 2000, т.41, №2, стр.123-126.

[105] Pushkarev V. E., Breusova M. O., Shulishov E. V., and Tomilov Yu. V., Selective synthesis and spectroscopic properties of alkyl\_substituted lanthanide(III) mono-, di-, and triphthalocyanines. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2005, vol.54, №9, 2087–2093.

[106] Соколова Т. Н., Ломова Т. Н., Морозов В. В., Березин Б. Д. Комплексные соединения лантанидов с фталоцианином - “двойные сэндвичи”. // *Координац. химия*, 1994. т. 20, № 8. стр. 637 – 640.

[107] Мальцев А. А., Молекулярная спектроскопия. // М., Изд-во Моск. Ун-та, 1980, стр.7-10.

[108] Волькенштейн М. В., Строение молекул. // М.-Л. Изд-во Академии Наук СССР, 1947, стр.185-194.

[109] Okada K., Sekino T., Agilent technologies impedance measurement handbook. // Agilent Technologies Co. Ltd., 2003.

[110] 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 Part A.*, 2006, vol.65, pp.221–228.

- [111] 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, т.41, стр.1221–1225.
- [112] 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, vol.39, pp.186–190.
- [113] 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. // *Vibrational Spectroscopy*, 2006, vol.40, pp.47–54.
- [114] Зимин А. В., Рамш С. М., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Шаманин В. В., Юрре Т. А., Корреляционные зависимости в инфракрасных спектрах металлофталоцианинов. // ФТП, 2006, т.40, стр.1161–1166.
- [115] 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, vol.39, pp.139–143.
- [116] 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 Part A*, 2006, vol.63, pp.550–555.
- [117] 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, vol.34, pp.283–291.

[118] Orti E., Bredas J. L. and Clarisse C., J. Chem. Phys. 92, 1228 (1990).

[119] Волькенштейн М. В., Строение и физические свойства молекул. // М.-Л. Изд-во АН СССР, 1953, гл. 13, с.521.

[120] Циркунов Д. А., Влияние алюминия фотолюминесценцию эрбия в ксерогеле оксида титана. // Материалы 16 Международной Крымской конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии», 2006, г. Севастополь, 11-15 сент., стр.682-683.

[121] 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, т.41, стр.1381–1383.

[122] 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, т.85, стр.791–794.

[123] Киселев В. Ф., Крылов О. В., Адсорбционные процессы на поверхности полупроводников и диэлектриков. // М. «Наука», 1978.

[124] Поуп М., Свенберг Ч., Электронные процессы в органических кристаллах. // М. «Мир», 1985.

[125] Казанский А. Г., Теруков Е. И., Зимин А. В., Гусев О. Б., Фенухин А. В., Колоско А. Г., Трапезникова И. Н., Николаев Ю. А., Моду Б., Влияние структуры молекул на спектры фотолюминесценции и поглощения тонких пленок фталоцианина меди в ближней ИК-области спектра. // Письма в ЖЭТФ, 2005, т.31, стр.37–43.

[126] Каргин В. А., Органические полупроводники. // 1968, 2 изд., М. Наука.

[127] Броуде В.Л., Рашба Э.И., Шека Е.Ф., Спектроскопия молекулярных экситонов. // 1981, М. Энергоиздат, стр.153.

- [128] Bian Y., Rintoul L., Arnold D. P., Wang R., Jiang J., Raman spectroscopic characteristics of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes Part 4. Raman spectroscopic characteristics of naphthalocyanine in mixed (octaethylporphyrinato)(naphthalocyaninato) rare earth double-deckers. // *Vibrational Spectroscopy*, 2003, vol.31, pp.173–185.
- [129] Jiang J., Rintoul L., Arnold D. P., Raman spectroscopic characteristics of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes. // *Polyhedron*, 2000, vol.19, pp.1381–1394.
- [130] Bao M., Wang R., Rintoul L., Liu Q., Arnold D. P., Ma C., Jiang J., Vibrational spectroscopy of phthalocyanine and naphthalocyanine in sandwich-type (na)phthalocyaninato and porphyrinato rare earth complexes q Part 13. The Raman characteristics of phthalocyanine in unsubstituted and peripherally octa(octyloxy)-substituted homoleptic bis(phthalocyaninato) rare earth complexes. // *Polyhedron*, 2006, vol.25, pp.1195–1203.
- [131] Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Соколова Н.П., Баулин В.Е., Чуваев В.Ф., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Киселев М.Р., Худяков А.А., Создание и свойства ПВХ-материалов с преобразованными слоями в нанопленки. // Серия. Критические технологии. Мембраны, 2005, №4, стр.50-54.
- [132] Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б., Полупроводниковая оптоэлектроника, Мир. М 1976.
- [133] Маркель В.А., Муратов Л.С., Штокман М.И., Теория и численное моделирование оптических свойств фракталов. // *ЖЭТФ*, 1990, т.98, 3,9, стр. 819-837.
- [134] Бутенко А.В, Шалаев В.М., Штокман М.И., Гигантские примесные нелинейности в оптике фрактальных кластеров. // *ЖЭТФ*, 1988, т.94, 1, стр.107-124.
- [135] Перминов С.В., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Оптические свойства агрегатов наночастиц. // *Электронный журнал “Исследовано в России”*, 2003, стр.2311 – 2340.

- [136] Левшин Н.Л., Пронин Н.Н., Форш П.А., Юдин С.Г., Исследование проводимости сверхтонких пленок бифталоцианина олова. // ФТП, 2008, т.42, 2, стр.199-201.
- [137] X. Grahlert, O. Stenzel, R. Petrich, The dielectric function of the diphthalocyanines of rare earth metals as a thin film material. // Journal of Molecular Structure, 1995, vol.349, pp.195-198.
- [138] A. Stendal, U. Beckers, S. Wilbrandt, O. Stenzel and C. V. Borczyskowski, The linear optical constants of thin phthalocyanine and fullerite films from the near infrared up to the UV spectral regions: Estimation of electronic oscillator strength values. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 1996, vol.29, pp.2589-2595.