

Комбинационное рассеяние света в полупроводниковых структурах на основе молекул моно- и трифталоцианина, содержащих ионы эрбия

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

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

(Получена 26 февраля 2007 г. Принята к печати 12 марта 2007 г.)

Проведены исследования полупроводниковых структур типа бутилзамещенных моно- и трифталоцианина эрбия методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что при переходе от планарной структуры молекулы, содержащей один лиганд и один атом металла, к сэндвичеподобной с двумя атомами комплексообразователя между лигандами появляется последовательность линий в спектре комбинационного рассеяния, с волновыми числами в виде арифметической прогрессии, разность которой $\sim 80 \text{ см}^{-1}$. Предполагается, что указанная особенность связана с увеличением количества органических молекул на один атом металла в комплексе трифталоцианина, а четыре пика при 122, 208, 280, 362 см^{-1} являются проявлением слабых внеплоскостных колебаний лигандов фталоцианина.

PACS: 78.30.Jw

1. Введение

Молекулярные соединения на основе фталоцианинов являются в настоящее время перспективными материалами для органической микроэлектроники.

Указанные гетероциклические соединения обладают высокой термостойкостью и не разлагаются при нагреве вплоть до 500°C на воздухе и 900°C в вакууме [1]. Температурная устойчивость фталоцианинов позволяет получать объемные молекулярные органические кристаллы с помощью метода сублимации при нанесении на подложки, нагретые до различных температур, а также напылением из газовой фазы [2]. Высокая чувствительность к изменению состава окружающей среды способствовала применению фталоцианинов в качестве одного из основных элементов для создания газовых сенсоров [3,4].

Способность макроциклических молекул фталоцианина образовывать соединения почти со всеми элементами Периодической системы позволяет синтезировать широкий класс полупроводниковых структур, получивших название металлофталоцианинов [5]. Фталоцианиновые комплексы металлов могут выступать в роли активных катализаторов мягкого и селективного окисления.

В настоящее время известно, что фталоцианиновые комплексы лантанидов могут образовывать сэндвичеподобные „трехпалубные“ структуры, состоящие из двух атомов комплексообразователя и трех лигандов фталоцианина. Такие соединения получили название трифталоцианинов [6].

Цель настоящей работы — изучение моно- и трифталоцианинов эрбия методом спектроскопии комбинационного рассеяния света в широкой области частот рамановских сдвигов.

2. Приготовление образцов

Исследуемые в работе образцы бутилзамещенного монофталоцианина эрбия были получены в ходе химической реакции из лигандов кипячением в о-дихлорбензоле с ацетатом эрбия. Структуры типа трифталоцианина эрбия были синтезированы в кипящем спирте из свободных лигандов [7]. Структурные формулы исследуемых образцов без учета бутильных периферийных заместителей представлены на рис. 1. Для иллюстрации молекул фталоцианиновых комплексов использовался графический пакет „Gauss View 3.07“.

Синтезированные образцы фталоцианиновых комплексов эрбия наносились на кварцевые подложки методом жидко-капельной адсорбции.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света использовался рамановский спектрометр „Jobin Yvon HR800“. В качестве источника возбуждения использовался He—Ne-лазер с излучением на длине волны 632.82 нм .

3. Обсуждение и результаты

На рис. 2 и 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) для бутилзамещенных моно- и трифталоцианина (кривые 1 и 2).

В области больших рамановских сдвигов пики КРС исследуемых комплексов наблюдаются на фоне широкого максимума фотолуминесценции (ФЛ), возникающей вследствие электронных переходов в ионах эрбия из состояния $^4G_{11/2}$ [8]. В планарных структурах типа монофталоцианина эрбия этот максимум располагается вблизи волнового числа 2450 см^{-1} . При переходе от планарной к сэндвичеобразной структуре, сопровождающемся увеличением количества лигандов в 3 раза, по-

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

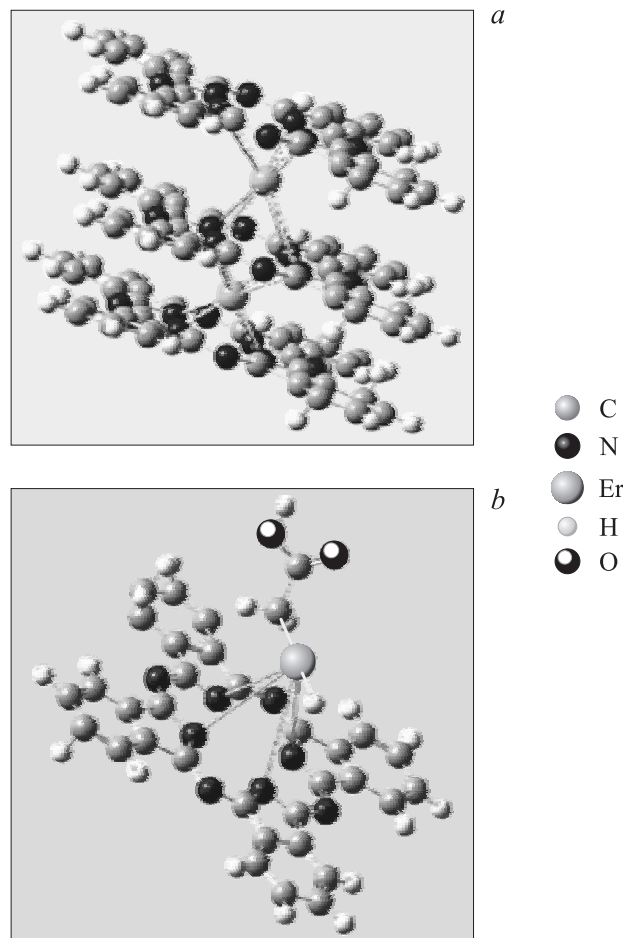


Рис. 1. Структурные формулы фталоцианиновых комплексов эрбия: *a* — трифталоцианин эрбия, *b* — монофталоцианин эрбия.

ложение максимума ФЛ сдвигается в сторону больших волновых чисел. Для трифталоцианина эрбия положение максимума близко к значению 3300 см^{-1} .

Узкие пики комбинационного рассеяния в монофталоцианине эрбия при 1676 , 1609 и 1551 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям атомов бензольных колец [9,10]. Еще один тип колебаний, относящийся к бензольным кольцам, проявляется в области 945 см^{-1} . Это — внеплоскостные колебания бензольного кольца [9]. Такие колебания проявляются в основном в сэндвичеподобных структурах типа бис- и трифталоцианинов [10]. В спектрах комплексов монофталоцианинов эрбия (рис. 2 и 3, кривые 1) указанные пики отсутствуют.

При переходе к меньшим волновым числам регистрируются линии, характерные для колебаний —C=C— пиррольного кольца на волновых числах 1461 и 1350 см^{-1} [10]. В структурах типа трифталоцианина в области 1130 см^{-1} виден пик, отвечающий внеплоскостным колебаниям пиррольного кольца. Пик 1350 см^{-1} , согласно [10], может также отвечать деформационным колебаниям в бензольных кольцах.

Вибронные свойства изоиндольной группы проявляются в появлении пика 1432 см^{-1} , характерного для валентных колебаний [10].

Плоскостные деформационные колебания углерод-водородных связей обнаруживают свое присутствие в появлении линий 1302 , 1222 , 1112 см^{-1} . Пик при 1302 см^{-1} присутствует только в плоскостных структурах типа монофталоцианина. В трифталоцианине эрбия указанная линия не наблюдается [10].

Деформационные колебания углерод-водородных связей могут также представлять набор пиков в областях 1285 и 897 см^{-1} . Однако данные линии обусловлены, скорее всего, вибронными свойствами молекул периферийных заместителей, в случае рассматриваемых ком-

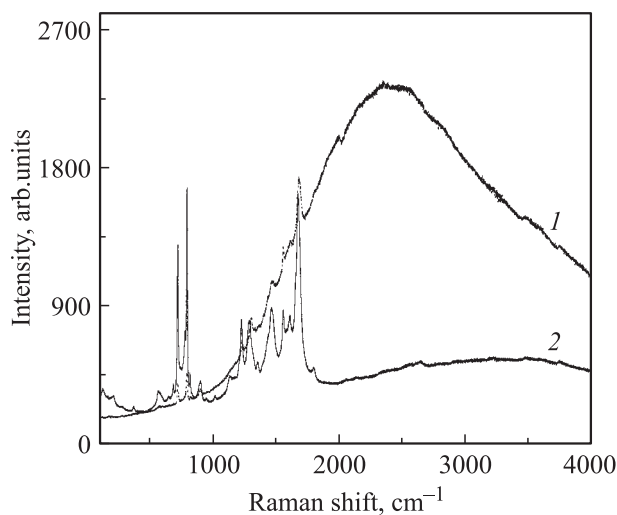


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$: 1 — монофталоцианин эрбия, 2 — трифталоцианин эрбия.

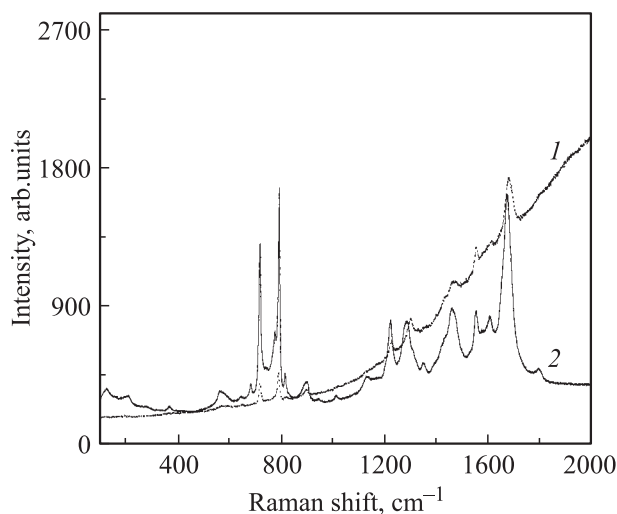


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов эрбия в диапазоне $100\text{--}2000\text{ см}^{-1}$: 1 — монофталоцианин эрбия, 2 — трифталоцианин эрбия.

плексов — моно- и трифталоцианина эрбия. Вклад в указанные линии комбинационного рассеяния в данном диапазоне волновых чисел могут давать бутильные заместители [9].

Мостиковые колебания, характерные для комбинации атомов $-\text{C}=\text{N}$, проявляют себя в виде трех пиков КРС на волновых числах 788, 775 и 718 см^{-1} [9,10].

Внеплоскостным колебаниям самого фталоцианинового кольца соответствуют линии 816, 683, 643, 561 и 570 см^{-1} [10]. Последний пик присутствует в спектре плоскостных структур монофталоцианина эрбия. В структурах типа трифталоцианина эрбия пик 570 см^{-1} не наблюдается.

В области малых рамановских сдвигов в спектрах трифталоцианина эрбия (рис. 3, кривая 2) наблюдается серия из четырех пиков: 366, 279, 208 и 122 см^{-1} . Пики расположены почти эквидистантно друг за другом. Среднее расстояние между ними $\sim 79\text{ см}^{-1}$. Интенсивность последних трех пиков возрастает по мере уменьшения волнового числа. Для каждого из четырех пиков последовательности было получено отношение максимальных значений интенсивностей. Для линий 208 и 366 см^{-1} величина отношения интенсивностей составляет 1.27, для линий 122 и 208 см^{-1} отношение равно 1.29, для линий 208 и 279 см^{-1} отношение равно 1.14.

В работе [11] показано, что в спектрах КРС сэндвичеобразных структур типа бисфталоцианинов редкоземельных металлов может возникать пара линий, расположенных на расстоянии друг от друга 70 см^{-1} . 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, кривая 1). Данное обстоятельство позволяет предположить, что положение наблюдаемых в нашей работе четырех пиков не зависит от типа периферийных заместителей и от способа синтеза образцов. На интенсивность и положение указанных четырех пиков может влиять только увеличение органических лигандов и комплексообразователей.

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

4. Заключение

Методом комбинационного рассеяния света экспериментально исследованы планарные структуры бутилзамещенного фталоцианина эрбия типа монофталоцианинов и сэндвичеподобные структуры типа трифталоцианина эрбия. Проведена подробная расшифровка спектральных зависимостей для двух типов фталоцианиновых структур, содержащих эрбий. При анализе полученных результатов выявлено присутствие четырех пиков в области малых рамановских сдвигов, причем данные

спектральные особенности проявляются только в структурах типа трифталоцианина эрбия. В спектре монофталоцианина эрбия аналогичных полос не обнаружено. Из анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что наблюдаемые четыре линии соответствуют слабым внеплоскостным колебаниям фталоцианиновых колец.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов РФФИ № 06-02-18555 и 05-03-33202.

Список литературы

- [1] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [2] Г.Н. Мешкова, А.Т. Вартанян, А.Н. Сидоров. *Опт. и спектр.*, **43**, 262 (1977).
- [3] D. Xie, Y. Jiang, W. Pan, J. Jiang, Z. Wu, Y. Li. *Sens. Actuators B*, **81**, 210 (2002).
- [4] D. Xie, W. Pan, Y.D. Jiang, Y.R. Li. *Mater. Lett.*, **57**, 2395 (2003).
- [5] А.В. Зиминов, С.М. Рамш, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.В. Шаманин, Т.А. Юппе. *ФТП*, **40** (10), 1161 (2006).
- [6] N. Ishikawa, T. Lino, Y. Kaizu. *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 11440 (2002).
- [7] V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov. *Russian Chem. Bull. Int. Ed.*, **54** (9), 2087 (2005).
- [8] Д.А. Циркунов. *Mater. 16th Int. Crimean Conf. „Microwave & Telecommunication Technology“* (2006) p. 683.
- [9] F. Lu, J. Cui, X. Yan. *Spectrochimica Acta*, pt A, **63**, 550 (2006).
- [10] M. Bao, R. Wang, L. Rintoul, D.P. Arnold, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **40**, 47 (2006).
- [11] M. Bao, Y. Bian, L. Rintoul, R. Wang, D.P. Arnold, C. Ma, J. Jiang. *Vibrational Spectroscopy*, **34**, 283 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Raman scattering in semiconductor structures based on mono- and threephtalocyanine molecules with erbium ions

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

Moscow State University,
119899 Moscow, Russian

Abstract Raman spectra of butyl-substituted mono- and threephtalocyanine semiconductor structures doped with erbium have been studied in high and middle frequency regions. It has been found out that varying of molecular structure from planar, which consists of one ligand and one metal atom, to sandwich-type structure with three organic ligands and two atoms of metal leads to appearance of number of peaks in low frequency region. It has been shown that frequencies of these peaks form arithmetic sequence with common difference 80 см^{-1} . One explains observable sequence of four peaks at 122, 208, 280, 362 см^{-1} as a display of weak vibrations of phtalocyanine rings.