Письма в ЖЭТФ, том 91, вып. 11, с. 676 – 679 © 2010 г. 10 июня

Частотные зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости органических полупроводников на основе бутилзамещенных молекул монофталоцианина эрбия

И. А. Белогорохов[1)], *М. А. Дронов*[+], *Е. В. Тихонов*[+], *В. Е. Пушкарев*[*], *Л. Г. Томилова*[*], *Д. Р. Хохлов*[+]

ОАО "Гиредмет", 119017 Москва, Россия

[+]*МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия*

[*]*МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 29 марта 2010 г.

После переработки 5 мая 2010 г.

В ходе проведенных исследований получены частотные зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости органических полупроводников на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Аппроксимация полученных зависимостей в рамках дипольного приближения позволила получить для указанного типа полупроводников величины статической диэлектрической проницаемости и показателя затухания, характеризующего релаксационные процессы в ансамбле фталоцианиновых комплексов.

Введение. Полупроводниковые системы на основе фталоцианиновых комплексов уже давно стали объектом исследований в различных областях физики, химии и биологии. Столь пристальное внимание к данным системам обусловлено особенностями их оптических, магнитных, каталитических и электрических свойств [1 – 4]. Результаты исследований каталитических свойств полифталоцианинов, проведенных авторами работы [5], показали, что с увеличением количества макроциклов в линейной цепочке молекул их каталитическая активность может повышаться. В работе [6] было установлено, что в сложных объемных системах типа трифталоцианина при увеличении количества органических лигандов наблюдается уменьшение величины энергии активации темновой проводимости на постоянном токе.

Однако все перечисленные свойства этих уникальных материалов являются лишь отображением прямых экспериментов. Несмотря на большой объем экспериментальных данных, до сих пор не представлено ни одной полуклассической модели, в рамках которой можно описать оптические процессы, происходящие в органических полупроводниках, в частности, во фталоцианинах. В связи с этим целью настоящей работы является изучение и описание оптических характеристик ансамблей фталоцианиновых комплексов в ближнем инфракрасном спектральном диапазоне.

Результаты исследований и их обсуждение. Исходные спектры отражения органических полупроводников в ближней ИК области длин волн были получены с помощью спектрофотометра "Hitachi-330". Рассматриваемые в данной работе дисперсионные зависимости мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости фталоцианиновых ансамблей были получены из спектров отражения с помощью расчета по соотношениям Крамерса–Кронига [7].

Для теоретического описания процессов диссипации энергии во фталоцианиновых ансамблях было привлечено несколько теоретических моделей [8, 9]. Согласно одной из них, оптические свойства фталоцианиновых комплексов можно представить с помощью подхода Штокмана, Шалаева и Маркеля, примененного для расчета оптических свойств фрактальных структур [10, 11] и оптимизированного Перминовым, Раутианом и Сафоновым для описания оптических свойств неупорядоченных полупроводниковых наносистем [12]. 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

[1)]e-mail: jugqwerty@mail.ru

двух органических макромолекул типа молекулярного комплекса фталоцианина, содержащего бутильные группы на периферии. Органическую полупроводниковую систему, состоящую из подобных молекул, в которой присутствует координационная связь, можно представить как систему, состоящую из диполей разного размера. Оптические свойства такой системы могут быть описаны системой уравнений [12]:

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

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

или

$$\xi d_{2r}^r + kd_{1d}^r = a_1^{3/2}\varepsilon_h E_{0r}, \tag{3}$$

$$\xi d_{1r}^r + kd_{2r}^r = a_2^{3/2}\varepsilon_h E_{0r}, \tag{4}$$

где a_1 и a_2 – радиусы диполей, образующих систему; $\xi = (a/r)^3$ – приведенный радиус рассматриваемой системы зарядов в рамках одной молекулы; ε_h – диэлектрическая проницаемость всей системы; E_0 – внешнее монохроматическое поле; для обратной удельной восприимчивости используем соотношение $k = -X - i\delta$. Для удобства решения системы уравнений (1)–(4) сделаем замену переменных $2\xi \to -\xi$ 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 (1)–(4), получаем систему уравнений следующего вида:

$$\begin{aligned}(k-2\xi)(d_{1n}^r + d_{2n}^r) &= (a_1^{3/2} + a_2^{3/2}),\\ (k+2\xi)(d_{1n}^r - d_{2n}^r) &= (a_1^{3/2} - a_2^{3/2}),\end{aligned} \tag{5}$$

$$\begin{aligned}(k+2\xi)(d_{1r}^r + d_{2r}^r) &= (a_1^{3/2} + a_2^{3/2}),\\ (k-2\xi)(d_{1r}^r - d_{2r}^r) &= (a_1^{3/2} - a_2^{3/2}),\end{aligned} \tag{6}$$

Решения системы (5), (6) можно записать в виде

$$\begin{aligned}d_n^r &= -\varepsilon_h E_{0n}\left(\frac{A^{3/2}}{(X+2\xi+i\delta)} + \frac{(a_i^{3/2} - A^{3/2})}{(X-2\xi+i\delta)}\right),\\ d_r^r &= -\varepsilon_h E_{0r}\left(\frac{A^{3/2}}{(X-\xi+i\delta)} + \frac{(a_i^{3/2} - A^{3/2})}{(X+\xi+i\delta)}\right),\end{aligned} \tag{7}$$

$$\frac{(a_i^{3/2} - A^{3/2})}{A^{3/2}} = \pm B, \quad 2A^{3/2} = a_1^{3/2} + a_2^{3/2}. \tag{8}$$

Полный индуцированный дипольный момент системы равен

$$d = d_n^r + d_r^r \quad \text{или}$$

$$d = -\varepsilon_h(E_{0n} + E_{0r})(a_1^{3/2} + a_2^{3/2})(f_n(X) + f_r(X)), \tag{9}$$

$$\begin{aligned}f_n(X) &= \frac{(1-C)}{(X+2\xi+i\delta)} + \frac{C}{(X-2\xi+i\delta)},\\ f_r(X) &= \frac{(1-C)}{(X-\xi+i\delta)} + \frac{C}{(X+\xi+i\delta)},\end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned}C &= \frac{(a_1^3 + a_2^3 - A)}{(a_1^3 + a_2^3)}, \quad \delta = \frac{\varepsilon Q\gamma w}{(w_p^2 - w^2)^2 + (w\gamma)^2},\\ X &= -1 + \frac{\varepsilon Q(w - w_p)^2}{(w_p^2 - w^2)^2 + (w\gamma)^2}, \quad Q = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}.\end{aligned} \tag{11}$$

В формулах (11) N – количество носителей заряда, участвующих в процессе, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, m – эффективная масса носителя заряда в исследуемом образце, γ – параметр затухания, ε – статическая диэлектрическая проницаемость исследуемого полупроводника.

Описание оптических характеристик такого органического полупроводника как фталоцианин в рамках классического подхода представляет собой непростую задачу, при решении которой для случая видимой и ближней ИК областей спектра особое внимание следует уделять основным полосам поглощения: Q-полоса ($14490\,\text{см}^{-1}$) и полоса Соре ($28500\,\text{см}^{-1}$).

Результаты теоретического описания экспериментальных кривых представлены на рис.1 и 2.

На рис.1 кривая *1* является результатом обработки прямых измерений спектров отражения для орга-

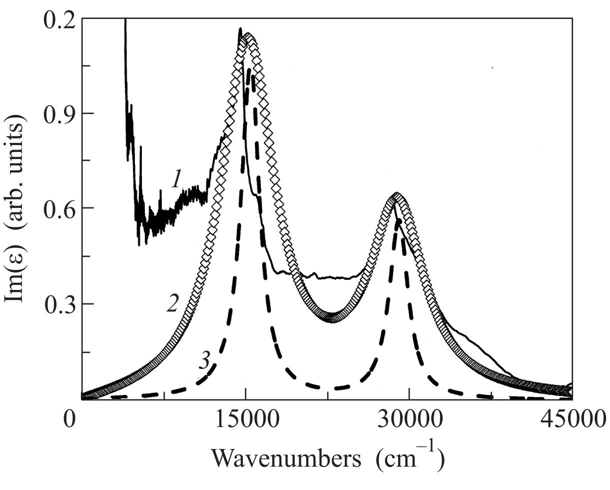

Рис.1. Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости для органического полупроводника на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Кривая *1* – экспериментальные данные; кривые *2* и *3* – результат расчета; на кривой *2* $\gamma = 6000\,\text{см}^{-1}$, а на кривой *3* $\gamma = 2100\,\text{см}^{-1}$. Остальные параметры теоретического расчета приведены в тексте

нического полупроводника на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Кривые *2* и *3* отражают результаты теоретического расчета, проведенного согласно уравнениям (1)–(11). Как видно из представленных зависимостей, вклад в оптические свойства исследуемого полупроводника дают и Q-полоса, и полоса Соре. Согласно результатам проведенного расчета, теоретическая молекула фталоцианина имеет следующие параметры: размер первого диполя (иона эрбия) равен 0.945 Å; размер второго диполя (фталоцианинового лиганда) равен 27 Å; расстояние от плоскости фталоцианина до иона эрбия 1.7 Å; статическая диэлектрическая проницаемость равна 2, а коэффициент Q равен $1 \cdot 10^8\,\text{с}^{-2}$ (рис.1, кривые *2* и *3*). Как видно из зависимостей, представленных на рис.1, подобный набор параметров позволяет достаточно точно описать особенности поведения экспериментальной кривой (кривые *2* и *3*). Единственное различие в параметризации представленных на рис.1 кривых заключается в величине параметра затухания, характеризующего релаксационные процессы внутри органического полупроводника. Параметр γ в результате подгонки кривой *2* получился равным $6000\,\text{см}^{-1}$, а кривой *3* – $2100\,\text{см}^{-1}$. Из сравнения теоретических данных можно сделать вывод о том, что для мнимой части диэлектрической проницаемости лучше всего подходит значение $\gamma = 6000\,\text{см}^{-1}$, а для действительной части указанное значение не является оптимальным (рис.2, кривая *2*).

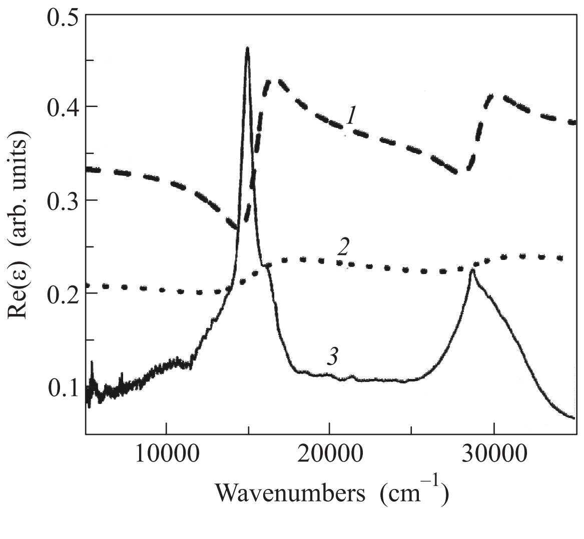

Рис.2. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости для органического полупроводника на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Кривые *1*, *2* – расчетные данные; кривая *3* – результат эксперимента; на кривой *1* $\gamma = 2100\,\text{см}^{-1}$, а на кривой *2* $\gamma = 6000\,\text{см}^{-1}$. Остальные параметры теоретического расчета приведены в тексте

Сопоставляя форму кривых *1* и *2* на рис.2, приходим к заключению, что значение γ, равное $2100\,\text{см}^{-1}$, является более подходящим для описания оптических характеристик исследуемого типа органических полупроводников. В этом случае видно, что расчетная зависимость имеет более широкий профиль по оси ординат, и это позволяет точнее проследить за ходом кривой в области Q-полосы ($14490\,\text{см}^{-1}$) и в области полосы Соре ($28500\,\text{см}^{-1}$). При этом все значения параметров для кривых *1* и *2* на рис.2 остаются теми же самыми, что и для кривых *3* и *2* на рис.1.

Значение параметра затухания, равное $2100\,\text{см}^{-1}$, позволяет описать действительную и мнимую части частотных зависимостей диэлектрической проницаемости с удовлетворительной точностью. В наших предыдущих работах основное внимание уделялось именно мнимой части и ее теоретическому описанию. В частности, это объяснялось спецификой решаемых задач и тем фактом, что в научной литературе, как правило, приводится описание именно мнимой части диэлектрической проницаемости. При этом авторы используют трудновоспроизводимые алгоритмы численных методов, включающих в себя целый набор дополнительных функций и параметров. Мы попытались подобрать модель, согласно которой возможно описание как мнимой, так и действительной частей диэлектрической проницаемости исследуемых органических полупроводников. Детальное обоснование самой модели приведено в работах [10–12], поэтому в тексте статьи указанный вопрос повторно не обсуждается. Значение параметра затухания, равное $6000\,\text{см}^{-1}$, приведено для того, чтобы проследить соответствие данных, представленных в статье, с более ранними результатами исследований.

В ранних работах было установлено, что удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных данных достигается и при других значениях подгоночных параметров. В частности, показывалось, что для случая монофталоцианина возможно следующее соотношение:

$$a_1/a_2 = 1100, \tag{12}$$

но при этом считалось, что ион эрбия представляет собой точечный заряд, а при указании размеров лиганда не учитывался водород, расположенный на периферии молекулы. Указанные ранее допущения несут в себе ряд неточностей со стороны химии. В частности, в представленной в настоящей работе параметризации при определении размеров фталоцианина учитывались не только атомы водорода, но и бутильные радикалы, окружающие молекулу.

Как и сообщалось в [12], 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 одинаковыми. В представленной в данной работе параметризации молекул органического полупроводника отношение размеров диполей равно 28, что вполне соответствует данным из химии. Увеличение значения статической диэлектрической проницаемости на порядок сдвигает спектральное положение максимумов в аппроксимационной кривой, что, в свою очередь, доказывает состоятельность применяемого подхода.

В качестве недостатков предлагаемого метода следует отметить тот факт, что кривые, согласно представленным расчетам, не позволяют учесть неоднородность поверхности полупроводника, а также паразитные эффекты рассеяния. В качестве улучшения представленных уравнений возможно введение дополнительных амплитудных функций или коэффициентов. Получение указанных параметров расчета в явном виде выходит за рамки представленной работы. Модель димера, описываемая уравнениями (1)–(11), 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 (1)–(11) должна с хорошей точностью характеризовать спектральные особенности полупроводниковой структуры на основе монофталоцианиновых соединений.

Заключение. В рамках дипольного приближения представлено теоретическое описание частотных зависимостей мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости для органических полупроводников на основе бутилзамещенного монофталоцианина эрбия. Представленная в работе параметризация органического полупроводника позволила определить величины показателя затухания и статической диэлектрической проницаемости указанного полупроводника, а также позволила указать размеры образующих системы компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (контракт # 02.740.11.0139) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 09-02-00698-а).

1. Ю. П. Мешалкин, Е. Е. Алфимов, Н. Е. Васильев и др., Квантовая электроника **29**, 227 (1999).
2. M. Evangelisti, J. Bartolome, L. J. De Jongh, and G. Filoti, Phys. Rev. B **66**, 144410-1 (2002).
3. Е. Г. Матвеева, И. Г. Меерович, А. П. Савицкий, Биоорганическая химия **24**, 64 (1998).
4. Ж. Симон, Ж-Ж. Андре, *Молекулярные полупроводники*, М.: Мир, 1988.
5. G. H. Torosyan, D. N. Hovhannisyan, E. Musluoglu, and V. Ahsen, Chemical J. Armenia **54**, 79 (2001).
6. И. А. Белогорохов, М. Н. Мартышов, Е. В. Тихонов и др., Письма в ЖЭТФ **85**, 791 (2007).
7. Т. Мосс, Г. Баррел, Б. Эллис, *Полупроводниковая оптоэлектроника*, М.: Мир, 1976.
8. X. Grahlert, 0. Stenzel, and R. Petrich, J. Molecular Structure **349**, 195 (1995).
9. A. Stendal, U. Beckers, S. Wilbrandt et al., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 2589 (1996).
10. В. А. Маркель, Л. С. Муратов, М. И. Штокман, ЖЭТФ **98**, 819 (1990).
11. А. В. Бутенко, В. М. Шалаев, М. И. Штокман, ЖЭТФ **94**, 107 (1988).
12. С. В. Перминов, С. Г. Раутиан, В. П. Сафонов, Электронный журнал "Исследовано в России", 2003, стр. 2311.