

02

Сравнительный анализ спектров поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция в зависимости от подложки

© С.И. Расмагин

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119333 Москва, Россия

e-mail: rasmus123@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.05.2023 г.

В окончательной редакции 22.12.2023 г.

Принята к публикации 26.12.2023 г.

Созданы пленки дифталоцианина лютеция на различных подложках методом вакуумного напыления. Измерены спектры поглощения света и поверхностных сопротивлений в полученных пленках. Проведен сравнительный анализ спектров поглощения света и сопротивлений различных пленок дифталоцианина лютеция. Выявлено влияние подложек на спектры поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция. Полученные результаты можно использовать для создания газового сенсора на основе пленок дифталоцианина лютеция на органических и неорганических подложках.

Ключевые слова: дифталоцианин лютеция, пленки, стекло, поливинилхлорид, спектр поглощения.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57397.5187-23

Введение

Научные и практические достижения в микро- и нанoeлектронике на основе неорганических полупроводников, таких как, например, кремний, арсенид галлия, нитрид бора, стимулируют научные исследования и в области органических полупроводников [1–4]. Органические полупроводники (или, другими словами, молекулярные полупроводники) привлекают внимание исследователей благодаря химической и термической стойкости, высокой технологичности, низкой цене и слабой (или полностью отсутствующей) токсичности в процессе изготовления, эксплуатации и утилизации. К молекулярным полупроводникам, в частности, относятся и фталоцианины металлов (металлофталоцианины). Металлофталоцианины, помимо вышеперечисленных свойств, обладают полупроводниковыми свойствами и способны образовывать тонкие кристаллические, поликристаллические и аморфные пленки. Данные свойства позволяют использовать металлофталоцианины для создания газовых сенсоров, солнечных элементов и других оптоэлектронных приборов [5–8]. Для изменения оптических и электрофизических свойств металлофталоцианины модифицируют различными элементами, например, замещают атомы водорода в бензольных кольцах на атомы галогенов (фтор, хлор и др.) или замещают атомы комплексообразователя различными металлами переходной группы и лантаноидами [9]. К модификации также можно отнести и создание двух- и трехвалентных фталоцианинов лантаноидов, где в качестве комплексообразователя используются лантаноиды, например трехвалентный положительно заряженный ион лютеция. Комплексы лантаноидов, в частности комплексы лютеция, в процессе их синтеза позволяют создавать монофталоцианины, дифталоцианины и трифталоциани-

ны лютеция. Важно отметить, что число возбужденных состояний молекул дифталоцианина лютеция возрастает в сравнении с монофталоцианином лютеция благодаря взаимодействию лигандов. Отметим также практическую ценность, которая состоит в том, что молекулы дифталоцианина лютеция проявляют меньшую способность к образованию димеров по сравнению с молекулами монофталоцианина лютеция. В настоящей работе были созданы и исследованы образцы органического полупроводника дифталоцианина лютеция, которые были получены в результате вакуумного напыления на разные подложки.

В качестве подложек были использованы как неорганические материалы (силикатное стекло), так и органические вещества (чистый поливинилхлорид и термообработанный поливинилхлорид). Помимо деления подложек на органические и неорганические, их можно различать по своей структуре. Подложки могут иметь кристаллическую, аморфную структуру, а также их комбинации. Структура неорганической подложки из силикатного стекла является аморфной. Полимеры, к которым относится и поливинилхлорид, существуют в двух фазовых состояниях — кристаллическом и аморфном. В настоящее время все аморфные полимеры существуют в трех физических состояниях — стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние происходит при температуре стеклования T_C . Температура стеклования для чистого поливинилхлорида составляет $T_C = 80^\circ\text{C}$. В реальном поливинилхлориде присутствуют как аморфные, так и кристаллические области. При этом кристаллические области преобладают над аморфными при температуре ниже температуры стеклования. В подложке из чистого поливинилхлорида при комнатной

температуре могут преобладать как кристаллическая, так и аморфная структуры.

Сополимер поливинилхлорид+полиацетилен (термообработанный поливинилхлорид) был получен в результате нагрева (термообработки) чистого поливинилхлорида при температуре 195°C. Для полимеров характерен фазовый переход из кристаллического состояния в аморфное при температуре плавления T_p . Температура плавления для поливинилхлорида в зависимости от числа молекул винилхлорида колеблется в диапазоне 150–195°C. Так как температура термообработки находится в пределах температуры плавления, то в полученном сополимере поливинилхлорид+полиацетилен (ПВХ-ПАЦ) преобладает аморфная фаза. Поэтому подложку из сополимера ПВХ-ПАЦ можно отнести к подложке, в которой в большей степени преобладает аморфная структура. Таким образом, были получены три подложки, на которые осаждались молекулы дифталоцианина лютеция. Первая подложка представляла собой неорганическое силикатное стекло с аморфной структурой. Вторая подложка состояла из органического чистого поливинилхлорида, обладающего как кристаллической, так и аморфной структурой. Третья подложка была получена путем термообработки чистого поливинилхлорида и представляла собой органический сополимер ПВХ-ПАЦ (органический полупроводник ПВХ-ПАЦ), имеющий в основном аморфную структуру.

Поверхность подложек из материалов с кристалло-аморфной структуры (в нашем случае это подложка из чистого поливинилхлорида) является неоднородной. Поверхность подложки из материалов аморфной структуры (в нашем случае силикатное стекло и органический полупроводник ПВХ-ПАЦ) является однородной, а структура напыленного слоя молекул дифталоцианина близка к идеальной [10,11]. Таким образом, поверхности подложек аморфной структурой и кристалло-аморфной сильно влияют на концентрацию, размер, форму, ориентацию (расположение) кристаллитов дифталоцианина лютеция.

Пленки дифталоцианина лютеция обладают такими ценными свойствами как химическая стойкость, термостойкость при нагреве до 500°C, хорошая технологичность, отсутствие токсичности, значительное фотопоглощение, электрохромизм и полупроводниковые свойства [12]. Трехвалентные ионы лютеция в качестве комплексообразователя молекул дифталоцианина обладают хорошими фотолюминесцентными и магнитными свойствами. Все металлы с зарядом больше двух склонны к координированию. Поэтому различные газы, такие как, например, O_2 , NO , NO_2 , CO , NH_3 хорошо адсорбируются на поверхности молекул фталоцианинов с ионами лантаноидов в качестве комплексообразователя. Фталоцианины с лантаноидами легко связывают молекулы газов на поверхности, что приводит к заметному изменению электропроводности и оптических свойств. А изменение электрофизических и оптических свойств фталоцианинов лантаноидов при адсорбции газов дает

возможность на их основе создавать химические газовые сенсоры. На структуру пленок металлофталоцианинов оказывают влияние следующие параметры осаждения: температура испарителя, температура подложки, скорость роста пленки и материал подложки. В настоящей работе исследовались спектры поглощения излучения дифталоцианина лютеция в зависимости от материала подложки и температуры испарителя при фиксированной температуре подложки 50°C. Целью настоящей работы являлось исследование влияния подложек на спектры поглощения света дифталоцианина лютеция и, следовательно, взаимодействия между неорганическими и органическими молекулами подложек и молекулами дифталоцианина лютеция пленки.

Экспериментальная часть

Одними из основных практически важных свойств незамещенных фталоцианинов металлов, в том числе моно- и дифталоцианинов лантаноидов, являются их высокая термическая стабильность и способность сублимироваться в вакууме без разложения. Это свойство дает возможность получения тонких пленок металлофталоцианинов методом физического осаждения из газовой фазы (PVD). Для практического применения, например для газовых сенсоров, пленки металлофталоцианинов являются более технологичными, чем монокристаллы.

Для получения пленок дифталоцианина лютеция использовали термическое вакуумное напыление методом PVD. В качестве исходного материала использовался порошок (в форме игольчатых кристаллов) зеленого цвета дифталоцианина лютеция в молибденовом испарителе, а в качестве мишени (подложки) использовались силикатное стекло, чистый (исходный) поливинилхлорид (ПВХ) и термообработанный поливинилхлорид (ПВХ-ПАЦ). Химическую формулу дифталоцианина лютеция можно записать в общем виде $Lu(C_{32}H_{16}N_8)_2$, формула силикатного стекла имеет вид $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$, формула чистого поливинилхлорида запишется как $(C_2H_3Cl)_n$, где $n = 1200$ для ПВХ марки С-7058М и, наконец, формулу термообработанного ПВХ (сопряженный сополимер ПВХ-ПАЦ), полученного в результате нагрева ПВХ марки С-7058М, можно записать как $(C_2H_3Cl)_n + (C_2H_2)_m$, где n — степень полимеризации ПВХ (для марки С-7058М $n = 1200$), m — число сопряженных двойных углерод-углеродных связей ($2m$ — число сопряженных π -электронов в системе сопряжения), которое в зависимости от температуры и времени термообработки изменяется в интервале от 5 до 15. Более кратко и более информативно химическую формулу дифталоцианина лютеция с обозначениями зарядов на положительно заряженном трехвалентном ионе лютеция и двух отрицательно заряженных лигандах можно записать как $[Pc^{2-}Lu^{3+}Pc^{1-}]^{0-}$, где символ Pc обозначает молекулу фталоцианина без комплексообразователя в качестве лиганда. Совсем кратко без обозначения элек-

трических зарядов химическая формула принимает вид LuPc_2 , где нижний индекс 2 обозначает наличие двух лигандов Pc. Обозначение $[\text{Pc}^{2-}\text{Lu}^{3+}\text{Pc}^{1-}]^{0-}$ дифталоцианина лютеция показывает, что молекулы находятся в нейтральной форме. Молекула дифталоцианина лютеция в нейтральной форме имеет один неспаренный электрон на молекулярной орбитали $2a_2$. Молекулярная орбиталь $2a_2$ дифталоцианина лютеция лежит между молекулярными орбиталями НОМО и LUMO, где НОМО — высшая занятая молекулярная орбиталь, LUMO — низшая незанятая молекулярная орбиталь.

Каждый из лигандов фталоцианина Pc (или безметалльный фталоцианин) в своем макроцикле имеет 19 π -электронов. На двух изолированных лигандах Pc в их макроциклах находятся 38 π -электронов. Всего в молекуле дифталоцианина лютеция в нейтральной форме на двух макроциклах находится 37 делокализованных π -электронов. Молекулы дифталоцианина лютеция в пленке создают молекулярные кристаллиты благодаря ван-дер-ваальсову взаимодействию на близком расстоянии. Легко поляризуемые молекулы дифталоцианина лютеция связываются между собой дисперсионными силами притяжения и короткодействующими силами отталкивания. Силу дисперсионного притяжения между молекулами LuPc_2 в зависимости от расстояния можно записать как

$$F_{\text{disp}} = -(C/R^7), \quad (1)$$

где F_{disp} — сила дисперсионного притяжения взаимодействующих молекул LuPc_2 , C — коэффициент, зависящий от электронной поляризуемости и потенциалов ионизации взаимодействующих молекул, R — расстояние между взаимодействующими молекулами. Силу короткодействующего отталкивания между молекулами LuPc_2 в зависимости от расстояния можно записать как

$$F_{\text{rep}} = (A/R^{13}), \quad (2)$$

где F_{rep} — сила отталкивания взаимодействующих молекул LuPc_2 , A — эмпирический коэффициент, R — расстояние между взаимодействующими молекулами.

Между ионами Lu^{3+} разных молекул дифталоцианина лютеция действуют дальнедействующие силы Кулона. Силу кулоновского взаимодействия между молекулами LuPc_2 в зависимости от расстояния можно записать как

$$F_{\text{Kl}} = (kq^2)/R^2, \quad (3)$$

где F_{Kl} — сила кулоновского взаимодействия ионов лютеция, q — заряд положительно заряженного трехвалентного иона лютеция, k — коэффициент пропорциональности.

Таким образом, взаимодействие молекул дифталоцианина лютеция в пленке происходит благодаря ван-дер-ваальсовым силам по оси c на расстоянии, меньшем 0.3 nm, и благодаря кулоновским силам на расстояниях

порядка 0.38 nm для α -модификации и 0.48 nm для β -модификации LuPc_2 . Расстояние между молекулами дифталоцианина лютеция, находящимися условно в плоскости ab , составляет 1 nm и поэтому ван-дер-ваальсовыми силами по осям a и b можно пренебречь.

Ион лютеция практически симметрично располагается между двумя лигандами Pc^{2-} и Pc^{1-} дифталоцианина. Ион лютеция образует ковалентные и координационные связи с четырьмя ближайшими пиррольными атомами азота лиганда Pc^{2-} и с четырьмя ближайшими пиррольными атомами азота лиганда Pc^{1-} . Молекулы металлофталоцианинов и металлодифталоцианинов могут создавать несколько координационных связей, число которых может колебаться в диапазоне 5–8. Ион лютеция Lu^{3+} создает одну ковалентную связь с одним из атомов азота N лиганда Pc^{2-} и одну ковалентную связь с одним из атомов азота N лиганда Pc^{1-} . Ион лютеция создает три координационные связи с лигандом Pc^{2-} и три координационные связи с лигандом Pc^{1-} . Всего в молекуле дифталоцианина лютеция между одним ионом лютеция Lu^{3+} и лигандами Pc^{1-} и Pc^{2-} образуются две ковалентные и шесть координационных связей. Ковалентные связи образуются по обменному механизму, а координационные связи образуются по акцепторно-донорному механизму. В дифталоцианине лютеция ионы Lu^{3+} выступают в роли акцептора, а лиганды Pc^{2-} и Pc^{1-} являются донорами для иона лютеция. В процессе взаимодействия лигандов между собой лиганд Pc^{2-} является донором, а лиганд Pc^{1-} является акцептором благодаря переносу заряда между лигандами [1]. Такое взаимодействие лигандов приводит к появлению дополнительных пиков в спектрах поглощения пленок дифталоцианина лютеция.

В процессе нагрева порошка LuPc_2 до температуры 480°C в течение 30 min происходили процессы сублимации и осаждения (конденсации) молекул дифталоцианина лютеция на различные подложки. Для нахождения оптимальной температуры сублимации порошок дифталоцианина лютеция нагревался при температурах 350, 405, 415 и 480°C в течение 30 min. В результате нагрева происходила сублимация молекул дифталоцианина лютеция и осаждения (адсорбция) их на поверхности неорганических и органических подложек. В итоге был получен ряд кристаллических пленок дифталоцианина лютеция β -формы с концентрацией примесей, не превышающей 10^{16} cm^{-3} . Толщина пленок дифталоцианина лютеция, полученных при нагреве порошка LuPc_2 до температуры 480°C, составила около 200 nm. Спектры поглощения пленок дифталоцианинов лютеция были получены на спектрометре Option Optics 2000 с динамическим диапазоном 300–1100 nm. В качестве источника излучения использовали вольфрамовую лампу мощностью 10 mW. Создание пленок дифталоцианина лютеция на подложках выполнялось на вакуумной установке ВУП-5.

Результаты и их обсуждение

Присутствие делокализованной сопряженной π -системы в молекулах дифталоцианина лютеция приводит к интенсивному поглощению излучения в оптическом диапазоне 350–1000 нм. Для пленок дифталоцианина лютеция LuPc_2 на подложке силикатного стекла были измерены спектры поглощения при температуре измерения 23°C (рис. 1). Анализируя спектры на рис. 1, видим, что при температуре нагрева порошка LuPc_2 350°C не наблюдаются основные пики поглощения света, характерные для молекул дифталоцианина лютеция. Поэтому можно предположить, что при температуре нагрева порошка до 350°C не происходит сублимации, и, следовательно, на силикатном стекле практически не осаждаются молекулы дифталоцианина лютеция. При увеличении температуры нагрева до 405°C появляется Q-полоса поглощения, пик которой соответствует длине волны 668 нм. В то же время полосы поглощения света BV и B на спектре поглощения не наблюдаются. При дальнейшем нагреве до температуры 415°C в спектре поглощения дифталоцианина лютеция появляются три основных пика поглощения в оптическом диапазоне 350–1000 нм. Пик Q-полосы поглощения света соответствует длине волны 667 нм, пик BV-полосы поглощения соответствует длине волны 462 нм и, наконец, пик B-полосы поглощения соответствует длине волны 350 нм. Оптическая плотность D для Q-, BV- и B-полос поглощения света незначительна и лежит в диапазоне 0.11–0.2. Пленку LuPc_2 , полученную при нагреве испарителя до 415°C, обозначим как образец 1.

Пленку дифталоцианина лютеция на подложке силикатного стекла, полученную нагревом порошка LuPc_2 при температуре 480°C в течение 30 min, обозначим как образец 2. Спектр поглощения света в образце 2 при температуре измерения 23°C показан на

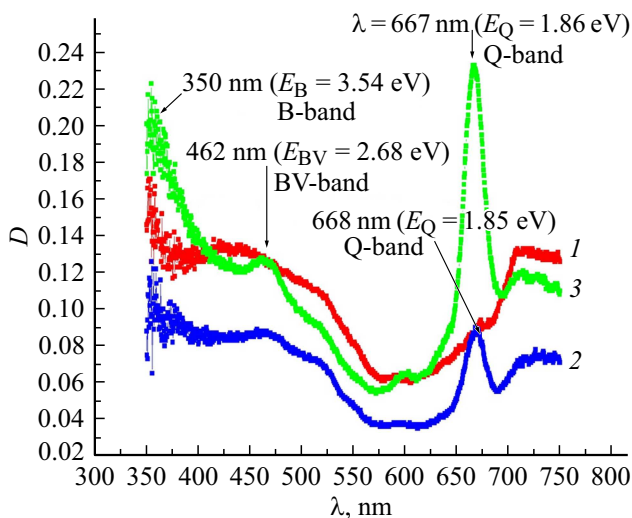


Рис. 1. Спектры поглощения света пленок LuPc_2 на подложке силикатного стекла при температурах нагрева порошка LuPc_2 : 350 (1), 405 (2), 415°C (3).

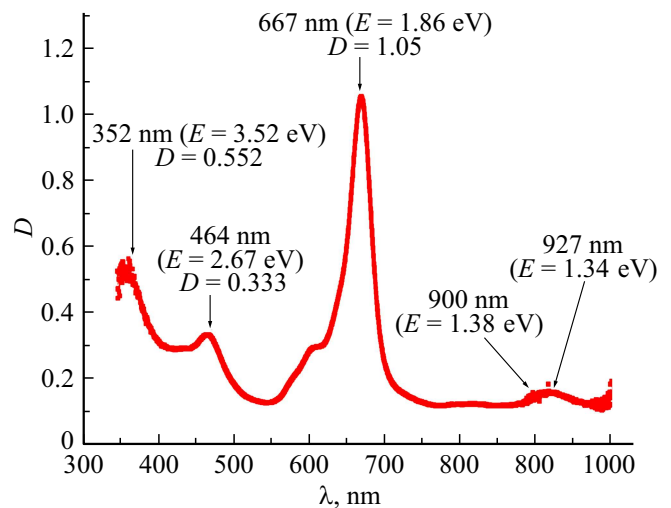


Рис. 2. Спектр поглощения света в пленке LuPc_2 на подложке силикатного стекла (образец 2).

рис. 2. Анализируя спектр на рис. 2, видно, что в образце 2 обнаружены четыре пика поглощения и связанные с ними полосы поглощения Q, BV, B и RV. Пик Q-полосы соответствует длине волны 667 нм ($E_Q = 1.86$ eV), пик BV-полосы поглощения соответствует длине волны 464 нм ($E_{BV} = 2.67$ eV), пик B-полосы поглощения соответствует длине волны 352 нм ($E_B = 3.52$ eV) и пик RV-полосы поглощения соответствует длине волны 920 нм ($E_{RV} = 1.35$ eV). Оптическая плотность D пика Q-полосы равна 1.05. Полуширина пика Q-полосы составляет 40 нм. Оптические плотности пиков BV- и B-полос равны соответственно 0.33 и 0.55. Оптическая плотность пика Q-полосы спектра поглощения для образца 2 в шесть раз превосходит D образца 1. Оптическая плотность пика BV-полосы спектра поглощения для образца 2 в три раза превосходит D образца 1. Оптическая плотность пика B-полосы спектра поглощения для образца 2 в 2.5 раза превосходит D образца 1. Заметное увеличение поглощения света в образце 2 в сравнении с образцом 1 дает возможность использовать образец 2 для более глубокого исследования оптических свойств. Нагрев порошка LuPc_2 до температур больше 480°C, как правило, приводит к деструкции молекул дифталоцианина лютеция, поэтому можно рассматривать температуру нагрева 480°C как оптимальную для сублимации порошка LuPc_2 .

Пленку дифталоцианина лютеция на подложке чистого поливинилхлорида марки С-7058М, полученную в результате нагрева порошка LuPc_2 при температуре 480°C в течение 30 min в процессе сублимации, обозначим как образец 3. Пленку дифталоцианина лютеция на подложке термообработанного поливинилхлорида марки С-7058М, полученную в результате нагрева порошка LuPc_2 при температуре 480°C в течение 30 min в процессе сублимации, обозначим как образец 4. Спектры поглощения света в образцах 2, 3 и 4, полученные при

температуре измерения 23°C, показаны на рис. 3. Анализируя спектры поглощения в пленках дифталоцианина лютеция на разных подложках на рис. 3 видно, что в образцах 2, 3 и 4 наблюдаются пять хорошо различимых пиков поглощения. Четыре пика поглощения света соответствуют полосам поглощения Q, B, BV и RV, а пятый пик поглощения является колебательным спутником VS полосы Q.

Для образца 3 пик Q-полосы поглощения света соответствует длине волны 667 nm ($E_Q = 1.86$ eV), пик BV-полосы поглощения соответствует длине волны 464 nm ($E_{BV} = 2.67$ eV), пик B-полосы поглощения соответствует длине волны 365 nm ($E_B = 3.4$ eV) и пик RV-полосы поглощения соответствует длине волны 921 nm ($E_{RV} = 1.35$ eV). Пик колебательного спутника VS соответствует длине волны 604 nm ($E_{VS} = 2.05$ eV). Оптические плотности D-пиков Q-, BV-, B- и RV-полос поглощения света равны соответственно 2.27, 0.86, 1.13 и 0.26. Полуширины Q-полосы, B-полосы, BV-полосы и RV-полосы составляют соответственно 46, 31, 20 и 53 nm.

Для образца 4 в отличие от образцов 2 и 3 пик Q-полосы не является ярко выраженным. Оптическая плотность данного пика одинакова в диапазоне 666–676 nm и можно сказать, что пик представляет из себя плато по оптической плотности или уширенный пик. Если взять длину волны, соответствующую середине пика, то условно для образца 4 пик Q-полосы поглощения света отвечает длине волны 667 nm ($E = 1.86$ eV). Пик BV-полосы поглощения соответствует длине волны 469 nm ($E = 2.64$ eV), пик B-полосы поглощения соответствует длине волны 365 nm ($E = 3.4$ eV) и пик RV-полосы поглощения соответствует длине волны 923 nm ($E = 1.34$ eV). Оптические плотности D пиков поглощения света полос Q, BV, B и RV соответственно составили 2.01, 1.23, 1.12 и 0.46. Полуширины Q-, B-, BV- и RV-полос составляют соответственно 65, 36, 19 и 45 nm.

В образцах 2, 3, 4 наличие в Q-полосе поглощения одного пика с длинами волн 667 nm свидетельствует о снижении симметрии молекулы дифталоцианина лютеция по сравнению с симметрией молекулы фталоцианина H_2Pc . Молекулы фталоцианина обладают симметрией D_{4v} . Для молекул дифталоцианина лютеция характерна симметрия C_{4v} , которой соответствует квадратно-пирамидальная пространственная структура. Молекулярные орбитали молекулы дифталоцианина лютеция с симметрией C_{4v} характеризуются симметрией $a_1, a_2, b_1, b_2, e_1, e_3$.

Поглощение света в Q-полосе с пиком 667 nm происходит на сопряженных двойных углерод-углеродных связях бензольных колец ($n = 13$) и сопряженных двойных азот-углеродных связях ($n = 6$) каждого из лигандов Pс. Здесь n — число сопряженных двойных связей C=C и C=N. Всего в двух макроциклах молекулы дифталоцианина лютеция имеются 37 π -электронов, которые дают вклад в процесс поглощения света. Пики поглощения

с длинами волн 667 nm (Q-полоса) в образцах 2, 3, 4 $LuPc_2$ соответствуют электронному переходу с НОМО $2b_1$ на ЛУМО $6e_3$ (электронные переходы $\pi-\pi^*$). Для этих образцов энергетические интервалы $E_{НОМО-ЛУМО}$ (E_Q) между основным состоянием НОМО и возбужденным состоянием ЛУМО составляют 1.86 eV. Данный электронный переход происходит между синглетным основным состоянием S_0 и первым синглетным возбужденным состоянием S_1 . Рассмотрим основные отличия параметров поглощения образцов 2, 3, 4 в диапазоне Q-полосы. Оптическая плотность пика поглощения Q-полосы для образца 3 в 2.2 раза больше, чем для образца 2. Оптическая плотность пика поглощения Q-полосы для образца 4 в 1.9 раза больше, чем для образца 2. Из этого можно сделать заключение, что интенсивность поглощения света пика Q-полосы в пленке дифталоцианина лютеция на подложках из сополимера ПВХ-ПАЦ и чистого ПВХ превосходит в 1.9–2.2 раза интенсивность поглощения света в пленке $LuPc_2$ на подложке из силикатного стекла. Длины волн пиков Q-полосы для образцов 2, 3 и 4 совпадают и равны 667 nm ($E_{НОМО-ЛУМО} = 1.86$ eV). Полуширина Q-полосы для образцов 3 и 4 больше, чем для образца 2 соответственно на 9 и 28 nm. Можно сделать вывод, что при поглощении света в пленке $LuPc_2$ на подложках ПВХ и ПВХ-ПАЦ происходит уширение Q-полосы по сравнению с пленкой $LuPc_2$ на силикатном стекле.

Увеличение полуширины Q-полосы вызвано более сильным взаимодействием молекул дифталоцианина лютеция с молекулами подложек, а также между собой. В процессе напыления пленки большая часть молекул дифталоцианина лютеция осаждается на поверхности ПВХ, а меньшая часть диффундирует в объем матрицы ПВХ или ПВХ-ПАЦ. На границе раздела пленки $LuPc_2$ и пленки ПВХ взаимодействие молекул $LuPc_2$ и молекул C_2H_3Cl в макромолекулах ПВХ происходит благодаря ван-дер-ваальсовым силам. Молекулы $LuPc_2$, диффундировавшие в объем ПВХ, взаимодействуют с молекулами C_2H_3Cl благодаря ван-дер-ваальсовым силам, а положительно заряженные ионы Lu^{3+} молекулы $LuPc_2$ и частично ионизированные атомы Cl в молекуле C_2H_3Cl взаимодействуют благодаря силам Кулона. Это, в свою очередь, усиливает взаимодействие между молекулами $LuPc_2$ с молекулами подложки. Такое взаимодействие молекул $LuPc_2$ при возбуждении светом пленки дифталоцианина лютеция вызывает электронные переходы с молекулярной орбитали НОМО $2b_1$ на более высокие колебательные уровни орбитали ЛУМО $6e_3$.

Пики поглощения (B-полоса) в образцах 2, 3 и 4 $LuPc_2$ с длинами волн 352 и 365 nm соответствуют двум электронным переходам: с орбитали $4a_1$ НОМО-1 на орбиталь $6e_1$ ЛУМО+1 и с орбитали $4b_2$ на орбиталь $6e_3$ ЛУМО (электронные переходы $\pi-\pi^*$). Для образца 2 энергетический интервал E_{B1} перехода $4a_1 \rightarrow 6e_1$ равен 3.52 eV. Для образцов 3 и 4 энергетический интервал E_{B2} перехода $4b_2 \rightarrow 6e_3$ равен 3.4 eV. Электронный

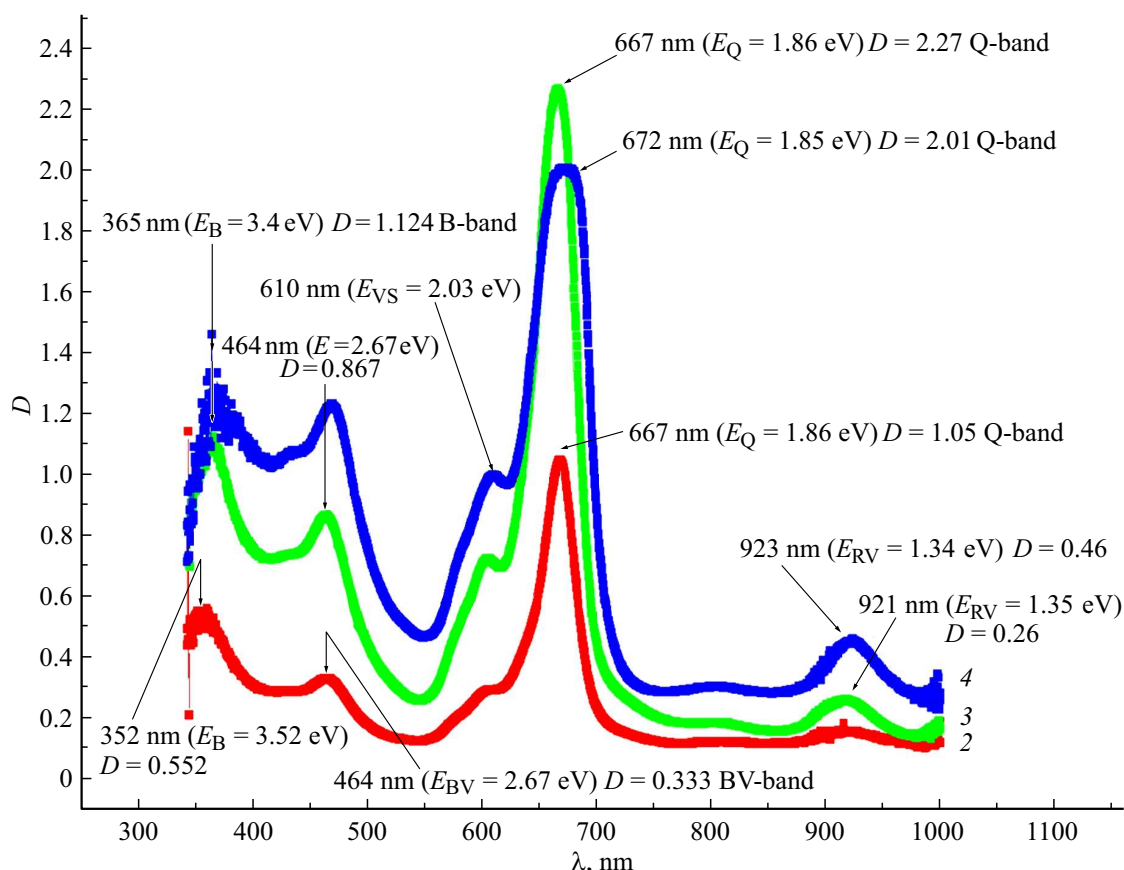


Рис. 3. Спектры поглощения света в пленках LuPc₂: 2 — пленка LuPc₂ на подложке силикатного стекла (образец 2), 3 — пленка LuPc₂ на подложке чистого ПВХ (образец 3), 4 — пленка LuPc₂ на подложке термообработанного ПВХ (образец 4).

переход в интервале В-полосы происходит между синглетным основным состоянием S_0 и вторым синглетным возбужденным состоянием S_2 . Рассмотрим основные отличия параметров поглощения излучения в диапазоне В-полосы между образцами 2, 3 и 4. Оптическая плотность пика поглощения света В-полосы для образца 3 в 3.2 раза больше, чем для образца 2. Оптическая плотность пика поглощения света В-полосы для образца 4 в 3.4 раза больше, чем для образца 2. Таким образом, поглощение света пика В-полосы в пленке дифталоцианина лютеция на подложках из сополимера ПВХ-ПАЦ и чистого ПВХ превосходит в 3.2–3.4 раза поглощение света в пленке LuPc₂ на подложке из силикатного стекла. Длины волн пиков В-полосы образцов 3 и 4 совпадают и равны 365 nm ($E_{B2} = 3.4$ eV). Длина волны пика В-полосы образца 2, равная 352 nm ($E_{B1} = 3.52$ eV), на 13 nm меньше в сравнении с образцами 3 и 4. Таким образом, в пленке дифталоцианина лютеция на подложке из силикатного стекла при поглощении света происходит электронный переход в В-полосе $4a_1 \rightarrow 6e_1$ с энергией $E_{B1} = 3.52$ eV, а в пленке дифталоцианина лютеция на подложках из чистого ПВХ и ПВХ-ПАЦ при поглощении света осуществляется электронный переход $4b_2 \rightarrow 6e_3$ в В-полосе с энергией $E_{B2} = 3.4$ eV. Разность энергий переходов $4b_2 \rightarrow 6e_3$ (B1) и $4a_1 \rightarrow 6e_1$ (B2) составляет 0.12 eV.

Таким образом, энергия перехода в диапазоне В-полосы меньше для пленок LuPc₂ на органических полимерных подложках по сравнению с неорганическими аморфными подложками. Полуширина поглощения света в В-полосе для образца 3 составляет 31 nm, а для образцов 2 и 4 полуширина равна 36 nm, т.е. пик уширяется всего на 5 nm.

Отметим, что характерным отличием спектров дифталоцианина лютеция от спектров монофталоцианина лютеция служит появление дополнительных полос поглощения BV и RV, обусловленных взаимодействием лигандов Pc²⁻ и Pc¹⁻. Другими словами, молекулярные орбитали дифталоцианина лютеция образуются путем расщепления молекулярных лигандов Pc²⁻ и Pc¹⁻ в результате их взаимодействия. Отметим, что BV-полоса характерна для нейтральной формы молекулы дифталоцианина лютеция $[Pc^{2-}Lu^{3+}Pc^{1-}]^{0-}$.

Пики поглощения (BV-полоса) в образцах 2, 3 и 4 LuPc₂ с длинами волн 464 и 469 nm соответствуют электронному переходу с вырожденной орбитали $5e_1$ на $2a_2$ НОМО (электронные переходы $\pi-\pi^*$). Для образцов 2 и 3 энергия электронного перехода E_{BV} между орбиталью $5e_1$ и орбиталью $2a_2$ составляет 2.67 eV, а для образца 4 энергия равна 2.64 eV. Рассмотрим основные отличия параметров поглощения излучения в диапазоне

BV-полосы между образцами 2, 3 и 4. Оптическая плотность D пика поглощения света BV-полосы для образца 3 в 2.6 раза больше, чем для образца 2. Оптическая плотность D пика поглощения света BV-полосы для образца 4 в 3.7 раза больше, чем для образца 2. Поэтому можно заключить, что поглощение света BV-полосы в пленке дифталоцианина лютеция на подложках на основе органического полупроводника ПВХ-ПАЦ и чистого ПВХ превосходит в 2.6–3.7 раза поглощение света в пленке LuPc_2 на подложке из силикатного стекла.

Для образца 4 по сравнению с образцами 2 и 3 наблюдается небольшой батохромный сдвиг на 5 nm. Из чего видно, что энергетический интервал E_{BV} для образца 4 уменьшается на 0.03 eV по сравнению с образцами 2 и 3. Можно допустить, что энергия E_{BV} электронного перехода $5e_1 \rightarrow 2a_2$ для пленки дифталоцианина лютеция на подложке органического полупроводника ПВХ-ПАЦ незначительно уменьшается по сравнению с энергией E_{BV} для пленок LuPc_2 на подложках чистого ПВХ и силикатного стекла благодаря незначительному батохромному эффекту. Полуширина BV-полосы поглощения для образцов 2, 3 и 4 лежит в диапазоне 18–20 nm. Из этого можно заключить, что изменение природы подложки не способствует уширению BV-полосы в спектре поглощения света в молекулах LuPc_2 . Также можно сделать предположение, что взаимодействие молекул дифталоцианина лютеция посредством ван-дер-ваальсовых сил с молекулами винилхлорида в макромолекуле ПВХ и кулоновское взаимодействие ионов лютеция с частично ионизированными атомами хлора не приводят к заметному изменению взаимодействия лигандов Pc^{1-} и Pc^{2-} .

Пики поглощения (RV-полоса) с длинами волн 920, 921 и 923 nm соответственно в образцах 2, 3 и 4 LuPc_2 отвечают электронному переходу с молекулярной орбитали $2a_2$ (НОМО) на $6e_3$ (ЛУМО) (электронные переходы $\pi-\pi^*$). Для образцов 2, 3 и 4 энергия электронного перехода E_{RV} между орбиталями НОМО→ЛУМО составляет 1.34–1.35 eV. Рассмотрим основные отличия параметров поглощения излучения в диапазоне RV-полосы между образцами 2, 3 и 4. Оптическая плотность D пика поглощения света RV-полосы для образца 3 в 1.6 раза больше, чем для образца 2. Оптическая плотность D пика поглощения света RV-полосы для образца 4 в 2.9 раза больше, чем для образца 2. Из этого можно заключить, что поглощение света RV-полосы в пленке дифталоцианина лютеция на подложках на основе чистого ПВХ и органического полупроводника ПВХ-ПАЦ превосходит в 1.6–2 раза поглощение света в пленке LuPc_2 на подложке из силикатного стекла. Полуширина RV-полосы для образцов 2, 3 и 4 составляет соответственно 50, 53 и 45 nm. Полуширина RV-полосы для образца 3 больше на 3 nm, а для образца 4 меньше на 5 nm по сравнению с полушириной спектра образца 2. Можно заключить, что изменение природы подложки практически не влияет на уширение RV-полосы в спектре поглощения света в молекулах LuPc_2 .

Для образцов 2, 3 и 4 было также измерено поверхностное сопротивление R_S при температуре 23°C. Для измерения поверхностного сопротивления на всех образцах напылялись серебряные контакты. Для образца 2 (пленка LuPc_2 на подложке из силикатного стекла) поверхностное сопротивление R_S составило $4 \cdot 10^7 \Omega$. Для образцов 3 (пленка LuPc_2 на подложке из чистого ПВХ) и 4 (пленка LuPc_2 на подложке из ПВХ+ПАЦ) сопротивление R_S составило соответственно $3 \cdot 10^8$ и $8 \cdot 10^7 \Omega$. Видно, что подложки не сильно влияют на поверхностное сопротивление пленок дифталоцианина лютеция. Отметим, что в процессе измерения поверхностного сопротивления образца 2 (подложка из силикатного стекла) происходит частичное стирание пленки дифталоцианина лютеция из-за прикладывания контактов тераомметра, когда измерения сопротивления проводились без наличия серебряных контактов. Это свидетельствует о плохой адгезии пленки дифталоцианина лютеция на подложке из силикатного стекла или недостаточно очищенной поверхности стекла перед напылением. Для образцов 3 и 4 стирание пленки LuPc_2 на подложках из ПВХ и ПВХ-ПАЦ не происходит, что говорит о качественной адгезии. Таким образом, для создания газовых сенсоров на основе дифталоцианина лютеция, напыленного на неорганических и органических подложках, необходимо учитывать природу взаимодействия между молекулами дифталоцианина лютеция и молекулами подложек, а также их адгезионные свойства.

Заключение

Исследовано влияние органических и неорганических подложек на спектры поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция. Было установлено, что поглощение света в молекулах дифталоцианина лютеция выше в пленках LuPc_2 на органических подложках по сравнению с пленками LuPc_2 на неорганической подложке. Было выявлено влияние подложек на электронные переходы в молекулах дифталоцианина и полуширину спектров поглощения света в молекулах LuPc_2 .

В результате проведенных исследований пришли к следующим заключениям.

1. Значение $E_{\text{НОМО-ЛУМО}}$ энергетической щели Q-полосы молекул дифталоцианина лютеция $E_Q = 1.86$ eV и не зависит от природы подложки. Результат можно объяснить тем, что энергетическая щель $E_{\text{НОМО-ЛУМО}}$ молекул дифталоцианина лютеция не изменяется при взаимодействии молекул дифталоцианина лютеция с молекулами силикатного стекла, молекулами винилхлорида в макромолекулах чистого поливинилхлорида и двойными сопряженными углерод-углеродными связями в ПВХ-ПАЦ.

2. Энергия электронных переходов для пиков спектров поглощения B-полосы молекул дифталоцианина отличается для разных подложек. Для неорганической

подложки из силикатного стекла в молекулах дифталоцианина лютеция происходит переход $4a_1 \rightarrow 6e_1$ с энергией $E_{B1} = 3.52 \text{ eV}$, а для органических подложек из ПВХ и ПВХ-ПАЦ характерен переход $4b_2 \rightarrow 6e_3$ с энергией $E_{B2} = 3.4 \text{ eV}$. Можно сделать заключение, что энергия электронных переходов $\pi-\pi^*$ В-полосы в пленках дифталоцианина лютеция на органических подложках на 0.12 eV меньше энергии переходов $\pi-\pi^*$ в молекулах LuPc_2 на неорганических подложках.

3. Энергии электронных переходов для пиков спектров поглощения ВV-полосы молекул дифталоцианина незначительно отличаются для разных подложек. Для образца 4 энергия перехода $\pi-\pi^*$ $E_{BV} = 2.64 \text{ eV}$, что меньше всего лишь на 0.03 eV в сравнении с $E_{BV} = 2.67 \text{ eV}$ в образцах 2 и 3. Электронные переходы $\pi-\pi^*$, характерные для спектров поглощения света ВV-полосы молекул дифталоцианина, практически не зависят от природы подложки.

4. Энергия электронных переходов для пиков спектров поглощения RV-полосы молекул дифталоцианина практически не отличаются для разных подложек. Для образца 4 энергия E_{RV} перехода $\pi-\pi^*$ составляет 1.34 eV , а в образцах 2 и 3 $E_{RV} = 1.35 \text{ eV}$. Электронные переходы $\pi-\pi^*$, характерные для спектров поглощения света RV-полосы молекул дифталоцианина, не зависят от природы подложки.

5. Полуширина Q-полосы спектра поглощения света в пленке дифталоцианина лютеция зависит от природы подложки. Наблюдается уширение Q-полосы спектра поглощения света в пленке дифталоцианина лютеция на органических подложках по сравнению с неорганическими. Полуширина Q-полосы спектра поглощения молекул дифталоцианина лютеция на подложке из силикатного стекла минимальна и равна 37 nm , а полуширина Q-полосы молекул LuPc_2 на подложке ПВХ-ПАЦ максимальна и равна 65 nm . Данный факт можно объяснить более сильными ван-дер-ваальсовым и кулоновским взаимодействиями молекул дифталоцианина лютеция и молекул винилхлорида в макромолекулах ПВХ и ПВХ-ПАЦ по сравнению с взаимодействием молекул LuPc_2 с молекулами силикатного стекла.

6. Полуширина В-полосы спектра поглощения света в пленке дифталоцианина лютеция практически не зависит от природы подложки. Полуширина В-полосы поглощения молекул дифталоцианина лютеция на подложке чистого ПВХ минимальна и равна 31 nm , а полуширина В-полосы молекул LuPc_2 на подложках силикатного стекла и ПВХ-ПАЦ максимальна и равна 36 nm .

7. Полуширина ВV-полосы поглощения света в пленке дифталоцианина лютеция практически не зависит от природы подложки. Полуширина ВV-полосы спектров поглощения молекул дифталоцианина лютеция на органических и неорганических подложках колеблется в диапазоне $18-20 \text{ nm}$.

8. Полуширина RV-полосы спектра поглощения света в пленке дифталоцианина лютеция зависит от природы

подложки. Полуширина RV-полосы молекул дифталоцианина лютеция на подложке силикатного стекла составляет 50 nm , на подложке чистого ПВХ — 53 nm , на подложке чистого ПВХ+ПАЦ — 45 nm .

Таким образом, обобщая окончательно результаты исследований в спектрах поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция на разных подложках, можно заявить следующее.

1. Энергия электронных переходов, характерная для пиков спектров поглощения Q, ВV и RV-полос, в пленках дифталоцианина лютеция не зависит природы подложки. Энергия электронных переходов, характерная для пиков спектров поглощения В-полосы, в пленках дифталоцианина лютеция меньше на органических подложках по сравнению с энергией переходов на неорганической подложке.

2. Полуширины В- и ВV-полос поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция не зависят от природы подложки. Полуширины Q- и RV-полос поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция зависят от природы подложки. Например, для Q-полосы полуширина максимально увеличилась на 28 nm для пленки дифталоцианина лютеция на подложке из ПВХ по сравнению с подложкой из силикатного стекла.

3. Энергия электронных переходов $\pi-\pi^*$ В-полосы спектра поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция меньше на органических подложках ПВХ и ПВХ+ПАЦ по сравнению с энергией переходов на неорганической подложке из силикатного стекла. Полуширина Q-полосы поглощения света в пленках дифталоцианина лютеция больше на подложке ПВХ по сравнению с подложкой из силикатного стекла.

4. Можно создать газовые сенсоры на основе дифталоцианина лютеция как на органических, так и неорганических подложках, используя изменение интенсивности Q-полосы спектра поглощения света. Использование именно Q-полосы обусловлено двумя факторами: Q-полоса обладает самой большой интенсивностью, значение $E_{\text{НОМО-ЛУМО}}$ энергетической щели Q-полосы пленки дифталоцианина лютеция не зависит от природы подложки.

Список литературы

- [1] J. Simon, J.-J. Andre. *Molecular Semiconductors. Photoelectrical Properties and Solar Cells*. ed. by J.M. Lehn (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1988).
- [2] M.C. Petty. *Molecular Electronics*. (Wiley, 2008).
- [3] *Научные основы нанотехнологий и новые приборы*. Под ред. Р. Келсалл, И. Хемли, М. Геогекан (Интеллект, М., 2011).
- [4] R. Even, J. Simon. *Chem. Phys. Lett.*, **156** (6), 609–614 (1989). DOI: 10.1016/S0009-2614(89)87241-0
- [5] D. Hohnholza, S. Steinbrecherb, M. Hanacka. *J. Mol. Structure*, **521**, 231–237 (2000). DOI: 10.1016/S0022-2860(99)00438-X

- [6] С.И. Расмагин. Неорганические материалы, **56** (9), 1–4 (2020). DOI: 10.1134/s0020168520090149 [S.I. Rasmagin. Inorganic Materials, **56** (9), 924–927 (2020). DOI: 10.1134/s0020168520090149].
- [7] N. Sekar, V. Ghelot. Resonance, **15**, 819–831 (2010). DOI: 10.12691/pmc-3-1-1
- [8] L. Alagna, A. Capobianchi, A.M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, M.P. Casaletto, A. Generosi, B. Paci, V.R. Albertini. Thin Solid Films, **515**, 2748–2753 (2006).
- [9] D. Schmeisser, J. Pohmer, M. Hanack, W. Göpel. Synth. Met., **61**, 115–120 (1993).
- [10] M.K. Debe, R.J. Pourier, K.K. Kam. Thin Solid Films, **197**, 335–347 (1991).
- [11] L. Ottaviano, S. Di Nardo, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci. Surf. Sci., **373**, 318–332 (1997).
- [12] J.R. Mortimer, A.L. Dyer, J.R. Reynolds. Displays., **27** (1), 2–18 (2006). DOI: 10.1016/j.displa.2005.03.003