

УДК 517.311.33+538.222

ФИЗИКА

Э. Г. Шарош, А. А. Самуелян

**Магнитные возбуждения в системе фталоцианина цинка—иод**

(Представлено чл-корр. АН Армянской ССР М. Л. Тер-Микаеляном 20/IX 1971)

Донорно-акцепторные соединения органических полупроводников, содержащие линейные цепи чередующихся молекул донора D и акцептора A, могут образовывать кристаллы, основное состояние которых при низких температурах либо полностью ионное, либо полностью нейтральное. В случае сильных доноров и акцепторов, а также соответствующих стерических факторов, образуются ионные кристаллы, проявляющие ряд характерных свойств: инфракрасные и оптические спектры являются суммой спектров от ионов  $D^+$  и  $A^-$  (<sup>1-3</sup>), электропроводность этих комплексов может быть на несколько порядков больше электропроводности исходных компонент (<sup>4</sup>); наконец, они могут проявлять сильный парамагнетизм при комнатных температурах, обусловленный термическим возбуждением вещества.

Термовозбужденный парамагнетизм органических донорно-акцепторных соединений носился в ряде работ (библиография в (<sup>5,6</sup>)). В нескольких свободнорадикальных солях на основе сильного акцептора тетрацианхинондиметана (TCNQ) и в перхлорате вюрстеровского голубого была наблюдаема тонкая структура в спектрах ЭПР при низких температурах и было показано, что резонансное поглощение обусловлено триплетными магнитными возбуждениями—экситами типа Френкеля. Теория триплетных экситонов, объясняющая форму спектров ЭПР и отсутствие сверхтонкой структуры, дана в (<sup>7</sup>).

Термовозбужденный парамагнетизм, обнаруженный в монокристаллах *p*-хлоранила с *l*-фенилендиамином (<sup>8,9</sup>) и с диаминдуреном (<sup>10</sup>), иода с пиреном и периленом (<sup>11</sup>), а также в ряде солей на основе TCNQ (<sup>2,6</sup>), спектры ЭПР которых не дают тонкой структуры при низких температурах, обусловлен спиновыми возбуждениями, отождествляемыми в (<sup>2</sup>) с экситами типа Ванье.

В настоящей работе методом ЭПР ( $\nu = 3,2$  см) исследованы характеристики резонансного поглощения донорно-акцепторного соединения фталоцианина цинка с иодом, которое образуется при диффузии моле-

кулярного иода в монокристаллы фталоцианина цинка (PcZn) (12). Рассматривается область с соотношением компонент PcZn и J<sub>2</sub> близким к 1:1 (1 ≤ α ≤ 3) (13).

На рис. 1 изображены типичные кривые температурной зависимости интегральной интенсивности сигнала ЭПР в относительных единицах  $y = \frac{I_T}{I_{300}}$ . Кривая 1 получена для образца, абсолютная интегральная интенсивность которого при  $T_{\text{макс}} \sim 8 \cdot 10^{18} \frac{\text{спин}}{\text{г}}$  (образец 1). Экспериментальные точки вокруг кривой 2 измерены для образца с абсолютной интегральной интенсивностью  $I_{\text{макс}} \sim 5 \cdot 10^{18} \frac{\text{спин}}{\text{г}}$ , полученного откачкой иода при высокой температуре из предыдущего образца (образец 2).

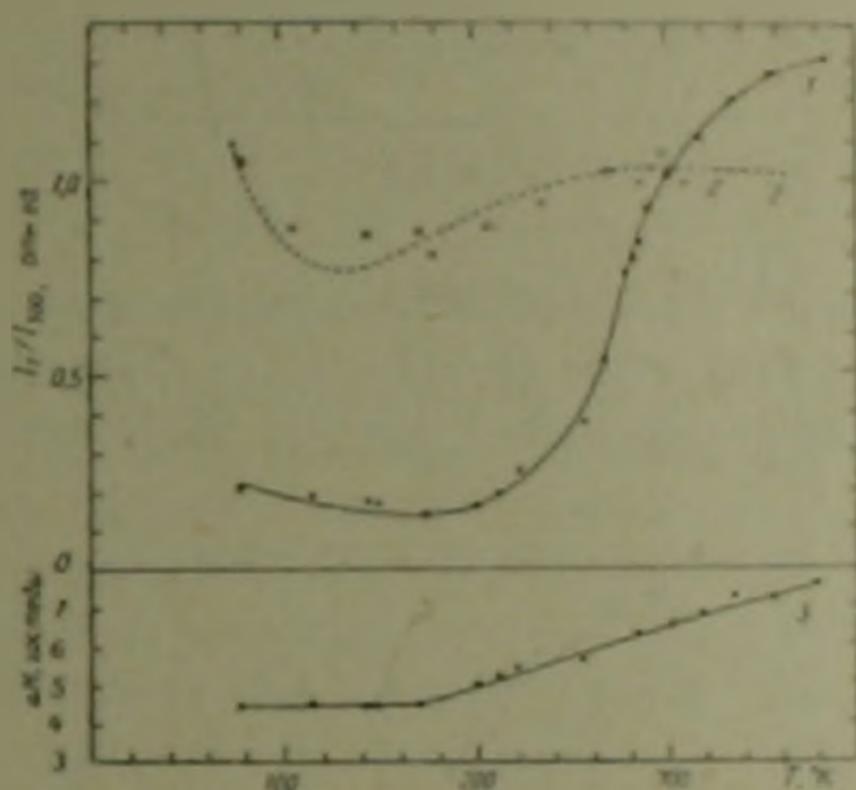


Рис. 1. Зависимость интегральной интенсивности и ширины линии сигналов ЭПР от температуры. 1—интегральная интенсивность для образца 1, 2—тоже для образца 2, 3—ΔK для образца 1

Характер кривых 1 и 2 указывает на то, что при низких температурах интегральная интенсивность сигнала ЭПР следует закону Кюри, а при высоких температурах ( $> 180^\circ\text{K}$ ) имеет место термическое возбуждение в парамагнитное состояние. Предварительный анализ кривой 1 показал, что ее можно выразить как

$$y = \frac{18,0}{T} + \frac{1,58 \cdot 10^3}{T} e^{-\frac{1900}{T}} \quad \text{при } T < 300^\circ\text{K} \text{ и}$$

$$y = \frac{18,0}{T} + \frac{2,75 \cdot 10^3}{T} e^{-\frac{140}{T}} \quad \text{при } T > 300^\circ\text{K}.$$

Однако, очевидно, что значение  $E$  при  $T < 300^\circ\text{K}$  является эффективным, ибо при  $E = 1900^\circ\text{K}$  и при концентрации спинов  $8 \cdot 10^{18}$  в

грамме при  $T_{\text{пер}}$  общее число комплексов должно быть равным  $N_s \sim 8 \cdot 10^{19} \cdot \exp\left(\frac{1900}{300}\right) \approx 5 \cdot 10^{22}$ , что примерно в 50 раз больше числа молекул фталоцианина в грамме. Учитывая такое несоответствие с больцмановским распределением, а также большой предэкспонент, следует предположить, что при  $T < 300^\circ\text{K}$   $E$  зависит от  $T$  соотношением типа  $E(T) = E_0 - \gamma T$ , где  $E_0 = 1900^\circ\text{K}$  и  $\gamma$  — константа.

Для анализа экспериментальных данных была использована следующая формула для относительной интенсивности:

$$y = \frac{a}{T} + \frac{b}{T} \rho, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  константы,  $\rho$  — плотность термовозбужденных парамагнитных состояний:

$$\rho = \frac{m \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{1 + m \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}, \quad (2)$$

$E$  — энергия активации термовозбуждения; значения  $m$  равны 3 для случая возбуждения в триплетное ( $S=1$ ) и 4 для случая возбуждения двух независимых дуплетных состояний ( $S=1/2$ ). Константа  $a$  определялась

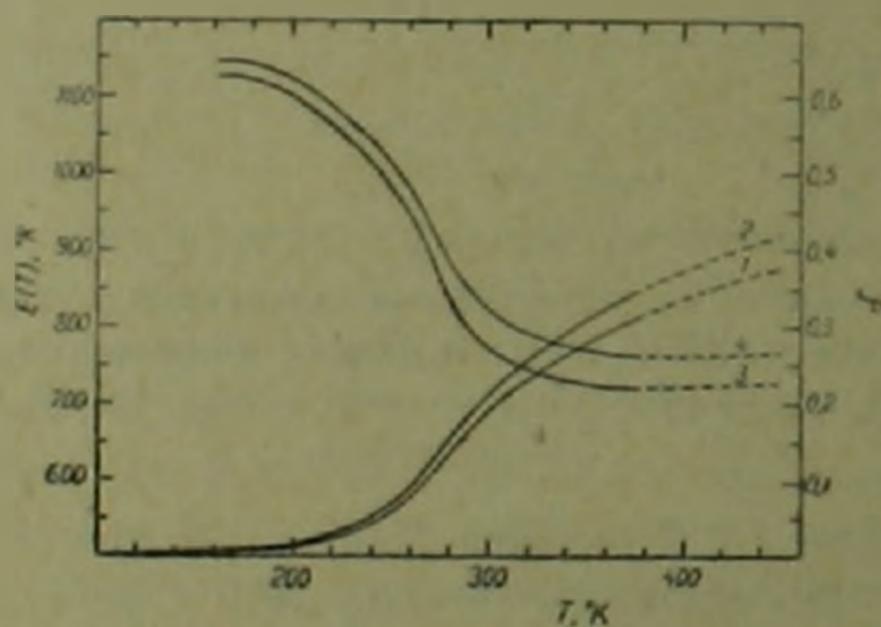


Рис. 2. Зависимость плотности парамагнитных возбуждений (кривые 1 и 2) и энергии активации термовозбуждения (кривые 3 и 4) от температуры для образца 1

из низкотемпературных измерений, где можно пренебречь термовозбужденным вкладом:  $a = 18$  и  $83$  для образцов 1 и 2 соответственно. Константа  $b$  для образца 1 определялась при экстраполяции кривой 1 к точке перегиба —  $T_{\text{пер}}$ . Если энергия активации термовозбуждения не зависит от температуры, то она связывается с  $T_{\text{пер}}$  соотношениями  $E = 1,61 T_{\text{пер}}$  и  $E = 1,72 T_{\text{пер}}$  для возбуждений в триплетное и дважды дуплетное состояния соответственно. Для образца 1  $T_{\text{пер}} \approx 450^\circ\text{K}$  и соответствующую

шие значения  $\rho$  равны 0,375 и 0,417. Из уравнения (1) определены  $b=1540$  и  $b=1380$  для двух вышеуказанных случаев. На рис. 2 приведены полученные из уравнения (1) значения  $\rho$  как функция от  $T$ . Кривая 1 относится к случаю возбуждения в триплетное состояние, а кривая 2 - к возбуждению двух независимых дуплетных состояний. Допуская, что в уравнении (2) в общем случае  $E=E(T)$ , из полученных кривых  $\rho = \rho(T)$  построена зависимость энергии активации термовозбуждения от  $T$  для образца 1 для двух вышеупомянутых случаев (рис. 2, кривые 3 и 4). Следует отметить, что в области  $T_{\text{ком}}$  действительно  $\frac{dE}{dT} = 0$ .

Для образца 2 точка перегиба достигается на эксперименте, а энергия активации не зависит от  $T$  во всей области исследованных температур. Пунктирная кривая 2 на рис. 1 рассчитана по уравнению (1) для случая триплетных возбуждений при  $a=82$ ,  $b=800$  и  $E=600^\circ\text{K}$ . Совершенно подобная кривая описывает возбуждение двух независимых дуплетов при  $a=82$ ,  $b=700$  и  $E=640^\circ\text{K}$ .

Абсолютная концентрация парамагнитных возбуждений для образца 1 определена при  $T_{\text{ком}}$  сравнением спектров ЭПР с эталоном ДФПГ.

Концентрации получились равными  $4,5 \cdot 10^{19}$  и  $12 \cdot 10^{19} \frac{\text{спин}}{2}$  для возбуждения в триплетное и дважды дуплетное состояния соответственно.

На рис. 1 показана также зависимость ширины линии ЭПР между точками максимального наклона  $\Delta H$  от  $T$  для образца 1. Наблюдается прямая пропорциональность  $\Delta H$  от  $T$  в области  $180-380^\circ\text{K}$ . Для образца 2  $\Delta H$  чуть больше, но в пределах ошибок эксперимента совпадает с кривой 3 рис. 1. Измеренная ширина линии ЭПР в 8 мм диапазоне при  $T_{\text{ком}}$  равна 11 эрстедам.

В области  $T=250-400^\circ\text{K}$  линия имеет квазилоренцевую форму: точка перехода от лоренцевой к гауссовой форме лежит далеко на крыльях, где интенсивность сигнала мала. При  $T_{\text{ком}}$   $g$ -фактор  $=2,0034 \pm \pm 0,0003$ . При  $T=77^\circ\text{K}$  линия становится слегка асимметричной, а  $g$ -фактор центра линии становится равным 2,0028.

Часть сигнала, подчиняющаяся закону Кюри, составляющая 0,4% моля, очевидно, обусловлена «примесными» центрами образованными при переносе заряда от молекул  $\text{PcZn}$  к молекулам  $\text{J}_2$  в местах структурных нарушений. Образование таких «локальных комплексов» с переносом заряда наблюдалось во фталоцианине магния в атмосфере  $\text{O}_2$  (13). Примерное совпадение  $g$ -факторов для обоих этих случаев указывает на то, что сигнал, подчиняющийся закону Кюри, обязан своим происхождением положительным ионам  $\text{PcZn}^+$  ( $S=1/2$ ). Сигнал от  $\text{J}_2$ , вероятно, очень широк и не регистрируется (5). Такие центры наблюдались во всех исследованных сильных комплексах с переносом заряда. Концентрация этих «примесных» центров обратно пропорциональна расщеплению  $E$ , не зависит от метода приготовления образцов и является характерным свойством этих систем (5, 6).

Основная часть сигнала ЭПР выше  $200^\circ\text{K}$  связана с термовозбуждением донорно-акцепторных областей. Учитывая малые энергии активации термовозбуждения ( $0,09\text{--}0,05\text{eV}$ ) по сравнению с энергией переноса заряда ( $\sim 1\text{eV}$ ) (<sup>14</sup>), следует предположить, что основное состояние системы  $\text{PcZn}-\text{J}_2$  ионное и диамагнитное. На основании совокупности всех экспериментальных данных трудно сделать выбор между возбуждениями типа Френкеля и Ванье. Отсутствие тонкой структуры при низких температурах, которая характерна для экситонов типа Френкеля, может быть обусловлено как малой величиной расщепления в нулевом поле, так и аморфностью исследуемого вещества, приводящей к наличию ионных пар неодинаковых размеров.

Концентрации ионных пар, вычисленные из спектров ЭПР  $\left(N_{\text{ио}} = \frac{n}{\rho}\right)$ , равны  $2,7 \cdot 10^{20}$  и  $6,3 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$  соответственно для двух вышеуказанных типов возбуждений и находятся в качественном согласии со значением, полученным из измерений плотности флотационным методом ( $3,9 \cdot 10^{20} \text{ г}^{-1}$ ).

Зависимость  $\Delta I I \sim \rho^{1/2}$ , которую легко получить из кривых 3 рис. 1 и 1, 2 рис. 2, указывает на то, что уширение сигнала ЭПР происходит за счет диполь-дипольных взаимодействий магнитных моментов экситонов друг с другом и с ядерными магнитными моментами иода.  $g$ -фактор образца 1, равный 2,0034, а также  $g$ -фактор  $\text{J}_2$ , измеренный нами в твердом растворе иода с калием и равный 2,0072, указывают на то, что не исключена возможность уширения линии с температурой из-за спин-орбитального взаимодействия в молекулах  $\text{J}_2$ . Температурное уширение линии сигнала ЭПР указывает на отсутствие сильного обмена между парамагнитными возбуждениями, что представляется необычным при столь высоких концентрациях.

В настоящей работе получено, что энергия возбуждения в парамагнитное состояние зависит от степени легирования  $\text{PcZn}$  иодом. Энергия активации для образца 2 ( $E \approx 600^\circ\text{K}$ ) намного меньше энергии активации для образца 1 при низких температурах ( $E \approx 1100^\circ\text{K}$ ), когда плотности возбуждений малы и, следовательно, можно пренебречь взаимодействием между ними. Подобная зависимость энергии активации от содержания  $\text{J}_2$  наблюдалась в системе тетрацен-иод (<sup>15</sup>). Качественно, зависимость энергии активации от степени легирования вытекает из того факта, что равновесное расстояние между двумя молекулами комплекса, на которых локализован экситон, меньше, а соответствующий обменный интеграл больше для образца с большим содержанием иода вследствие большей плотности вещества в последнем. В модели локализованного экситона, в которой деформация решетки, вызванная рождением экситона, рассматривается двигающейся вместе с ним по кристаллу, энергию активации термовозбуждения, наблюдаемую экспериментально, можно представить в виде  $E = J + V(0)$ , где  $J$  — обменный интеграл для жесткой решетки, а  $V(0)$  — энергия экситон-фононной связи для самозахваченно-

го экситона. Слагаемое  $V(0)$  (формула 18 в (14)) учитывает как изменение обменного интеграла с расстоянием, так и изменение силовых констант решетки от степени легирования.

Понижение энергии активации термовозбуждения с повышением температуры (рис. 2, кривые 3 и 4) наблюдалось также в солях TCNQ (цезия и трифенилметилларсония) и в перхлорате вюрстеровского голубого и неоднократно обсуждалось (16). Уменьшение  $\Delta E$  с температурой связывалось с термическим расширением этих монокристаллов и, соответственно, с уменьшением обменного интеграла  $J$ . Однако эффект термического уширения представляется незначительным. Против его воздействия говорят неизменность энергии активации для образца 2 и нелинейное изменение  $E(T)$  в области температур выше комнатной для образца 1. Другое объяснение этого эффекта связано с учетом притяжения экситонов благодаря косвенному взаимодействию через фононы (17). Зависимость  $E = E(T)$ , подобная кривым 3 и 4 на рис. 2, получена в работе (18) для экситонов типа Френкеля в модели твердой решетки, где уменьшение энергии возбуждений также связывается с экситон-экситонными взаимодействиями, но без привлечения фононного спектра, а как следствие когерентности в многочастичной спиновой системе. Наш эксперимент не дает информации о механизме взаимодействия между экситонами, однако очевидно, что при больших значениях  $p$  и  $r$ , которые получаются в образце 1, взаимодействия между экситонами должны быть существенными. В области температур примерно до комнатной понижение энергии активации обусловлено, по-видимому, парными притяжениями экситонов, осуществляемыми через акустические фононы (17). Выход на плато кривых  $E(T)$  при  $T > T_{комн}$  можно объяснить либо компенсацией притяжения экситонов парными отталкиваниями между ними, осуществляемыми через оптическую ветвь фононного спектра (17), либо учетом возрастающей роли отталкивания при увеличении порядка взаимодействия между экситонами до тройного.

Авторы благодарны Л. А. Блюменфельду и В. А. Лифшицу за обсуждение работы.

Институт физических исследований  
Академии наук Армянской ССР

Ի. Գ. ՇԱԽՈՅԱՆ, Ա. Ա. ՄԱՍՈՒՆԵՅԱՆ

### Մագնիսական զրգռումները ցինկի ֆտալոցրիանին-յուլ սիստեմում

ԷՊՄ մեթոդով ուսումնասիրվել են ցինկի ֆտալոցրիանին (PcZn)-յուլ դոնորա-ակցեպտորային միացությունն ռեզոնանսային կլանման բնութագրերը և նաև նմուշները, որոնցում  $J_2$  և PcZn մոլեկուլների հարաբերակցությունը մաս է 1:1, ունեն մարսիմալ ինտեգրալ ինտենսիվություններ, որոնք սենյակային ջերմաստիճանում հասնում են  $8 \cdot 10^{19}$  սպին/գ. ընդ որում, ռենտգենատրոկտոր անալիզը և էՊՄ ջերմաստիճանային չափումները ցույց են տալիս, որ

առաջանում է ամորֆ մոդիֆիկացիա ունեցող նյութ և նրա հիմնական վիճակը իոնային և դիամագնիսական է: Դիտվել են պարամագնիսական խառնուրդներ, որոնց ինտեգրալ ինտենսիվությունը հնթարկվում է Կյուրիի օրենքին և 0,09—0,05 eV ալտիվացման էներգիա ունեցող ջերմագրգոված պարամագնետիզմ, որով և գիտավորապես պայմանավորված է էՊՌ կլանումը 250°C ջերմաստիճանից վեր:

Ալտիվացման էներգիայի կախումը յոդի քանակից, ինչպիս նաև նրա նվազումը ջերմաստիճանի բարձրացման հետ ինտենսիվ ալդանշան ունեցող նմուշների համար մեկնաբանված են, հաշվի առնելով էքսիտոն-էքսիտոնային և էքսիտոն-ֆոնոնային փոխազդեցությունները:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- <sup>1</sup> R. Foster, T. J. Thomson, Trans. Faraday Soc., 59, 296 (1963). <sup>2</sup> Y. Matsunaga, J. Chem. Phys., 41, 1609 (1964). <sup>3</sup> M. Ohmura, M. Kinoshita, M. Sano, H. Akamatsu, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1998 (1968). <sup>4</sup> Ф. Гутман, Л. Лайонс, Органические полупроводники, Изд. „Мир“, 1970. <sup>5</sup> Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Л. С. Любченко, П. А. Стунжас, Ж. струк. химии, т. 8, 829 (1967). <sup>6</sup> J. C. Bailay, D. V. Chesnut, J. Chem. Phys., 51, 5118 (1969). <sup>7</sup> H. M. McConnell, R. M. Linden-Bell, J. Chem. Phys., 36, 2393 (1962). <sup>8</sup> В. А. Бендерский, И. Б. Шевченко, Л. А. Блюменфельд, Оптика и спектроскопия, 467 (1964). <sup>9</sup> Z. Soos, R. G. Hughes, J. Chem. Phys., 48, 1066 (1968). <sup>10</sup> D. V. Chesnut, W. D. Phillips, J. Chem. Phys., 35, 1002 (1961). <sup>11</sup> L. S. Stinger, J. Appl. Phys., 30, 1463 (1959). <sup>12</sup> Э. А. Маркосян, А. А. Самуэлян, Э. Г. Шароян, ДАН Арм. ССР, 54, 84 (1972). <sup>13</sup> Э. Г. Шароян, Н. Н. Тухомирова, Л. А. Блюменфельд, Ж. Струк. химии, т. 5, 697 (1964). <sup>14</sup> P. L. Nordio, Z. G. Soos, H. M. McConnell, Ann. Rev. Phys. Chem., 17, 237 (1966). <sup>15</sup> П. А. Стунжас, В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Ж. струк. химии, т. 8, 445 (1967). <sup>16</sup> Z. Soos, R. G. Hughes, J. Chem. Phys., 46, 253 (1967). <sup>17</sup> D. V. Chesnut, J. Chem. Phys., 40, 405 (1964). <sup>18</sup> Z. Soos, J. Chem. Phys., 43, 1121 (1965).