

УДК: 532.135:532.783:544.252:667.287.553

Л. В. Ельникова

ЭКСИТОННЫЕ ТОКИ В КОМПЛЕКСАХ МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ И ИХ ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Институт теоретической и экспериментальной физики
им. А. И. Алиханова НИЦ «Курчатовский институт»,
Б. Черемушкинская, д. 25, 117218 Москва, Россия. E-mail: elnikova@itep.ru

В данной работе исследуются природа и эволюция краевых бездиссипативных токов, вызванных наличием топологических экситонов Френкеля в комплексах металлофталоцианинов (МФц) в постоянном магнитном поле, нормальном к плоскости молекул МФц. Дается краткий обзор различных решеточных моделей в приближении сильной связи для систем МФц с экситонными токами, имеющих приложения в фотовольтаических и спинтронных устройствах. В качестве иллюстрации приводится численный анализ методом Монте-Карло трехмерной решеточной модели.

Ключевые слова: металлофталоцианины, экситоны Френкеля, решеточный метод Монте-Карло.

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.1.69

L.V. Elnikova

EXCITON CURRENTS IN PHTHALOCYANINE METAL COMPLEXES AND THEIR TOPOLOGICAL PROPERTIES

A.I. Alikhanov Institute for Theoretical and Experimental Physics,
Research Center «Kurchatov Institute»,
25 B. Cheremushkinskaya, Moscow, 117218, Russia. E-mail: elnikova@itep.ru

In this paper, we study the nature and evolution of edge dissipativeless currents caused by the presence of topological Frenkel excitons in metal phthalocyanines (MPc) in the constant magnetic field, orthogonal to the plane of MPc molecule. We briefly review and analyze the 2D and 3D lattice tight-binding models with exciton currents for applications in the photovoltaic and spintronic devices. We give illustrative numerical simulations with the three dimensional lattice Monte-Carlo model.

Key words: metal phthalocyanines, Frenkel excitons, lattice Monte-Carlo method.

Введение

В настоящей работе в свете топологической теории Ферми исследуется модель дискотической жидкокристаллической фазы порфиринов и фталоцианинов в планарной паркетной упаковке. Фталоцианины (Фц) – это высшие гетероциклические соединения, тетраазобензопорфирины, состоящие из изоиндольных (бенз[с]пиррольных) колец, соединенные между собой через sp^2 -гибридизованный атом азота. Фталоцианины с центральным ионом металла называются металлофталоцианинами (МФц). Фц и МФц содержат хромофоры, ненасыщенные группы атомов, способные поглощать электромагнитное излучение и придавать окраску веществу. В этой связи Фц традиционно используются как красители, пигменты и фотосенсибилизаторы [1]. А в современных устройствах спинтроники, фотодиодах, датчиках и солнечных батареях, магнитных запоминающих устройствах, квантовых вычислениях и пр. они выступают в роли органических полупроводников [1–4].

Новое применение некоторых безметалльных Фц и МФц как органических полупроводников связано с обнаружением в полупроводниковых гетероструктурах эффекта выпрямления тока, фотовольтаического эффекта [5] и влияния экситонных токов [6] на спектральные и проводящие характеристики образцов гибридных наночастиц с МФц [7]. Спектральные характеристики МФц при их облучении в световом диапазоне длин волн зависят от типа центрального иона металла [8]. В связи с этим выбор оптимальных Фц-материалов по свойствам фотопреобразования, фоточувствительности, выпрямления тока и пр. является важной прикладной задачей.

В работе [6] численным моделированием в двумерном случае подтверждено, что топологические характеристики тонких пленок порфиринов и родственных им по электронной структуре МФц, несущих экситоны Френкеля в ортогональном к пленкам однородном магнитном поле, аналогичны таковым в кристаллических топологических изоляторах, т. е. в них присутствуют топологически защищенные токи, текущие по границе образца, которые вносят измеримый вклад в проводимость.

В настоящей работе дается анализ 2D и 3D моделей топологических токов в МФц, вызванных

эволюцией экситонных конфигураций, и проверяется их применимость к оценке проводящих свойств ассоциатов с МФц.

Решеточные модели металлофталоцианинов с топологическими экситонами

Молекулярные ассоциаты МФц геометрически располагаются в тонких пленках в виде наклонных столбцов в паркетной упаковке решетки. Так, методом спектроскопии анизотропного отражения на 30 нм слоях CuФц и PdФц подтверждено, что часть молекул располагаются наклонно к плоскости подложки [6, 9].

Рассмотрим двумерную модель с экситонами Френкеля типа [6], написанную для порфиринов, соединений, структурно родственных металлофталоцианинам. Пусть каждая молекула МФц имеет пространственную группу симметрии D_{4h} (например, как у CuФц). Молекулы металлофталоцианинов наклонены в плоскости XY под разными углами [6, 9], т. е. в молекулярном слое они представлены двумя различными конфигурациями и различаются дипольными взаимодействиями, что требует определения гамильтониана для двух подрешеток a и b (рис. 1), где в каждом узле располагается одна молекула МФц.

Единичные векторы каждой подрешетки выглядят как [6] $X_i = \mu_{QXg}^{(i)} / d$, $Y_i = \mu_{QYg}^{(i)} / d$, $Z_i = X_i \times Y_i$. Углы наклона молекул для каждой из подрешеток различны $\theta_a \neq \theta_b$. Здесь оператор дипольного перехода для данной подрешетки i ($i = a, b$) записывается как

$$\mu^{(i)} = \mu_{(QXg)}^{(i)} |Q_X^{(i)}\rangle \langle g^{(i)}| + \mu_{(QYg)}^{(i)} |Q_Y^{(i)}\rangle \langle g^{(i)}| + \text{с.с.},$$

где операторы μ выбраны так, чтобы $\mu_{QXg}^{(i)}$ имел нулевую проекцию на ось X , а $\mu_{QYg}^{(i)}$ был ей ортогонален ($|Q_X^{(i)}\rangle$ и $|Q_Y^{(i)}\rangle$ – ортогональные состояния вырожденной линии поглощения Q с частотой ω_Q), с.с. – комплексно сопряженные величины, d – векторы орта, протяженные в плоскости каждой молекулы. Из-за оптического поглощения молекулы металлофталоцианинов могут находиться в основном и вырожденном состоянии.

При воздействии ортогонального к плоскости молекулы МФц магнитного поля возникает эффект Зеемана, значительно превышающий взаимодействие между хромофорами.

Магнитное поле нарушает симметрию обращения времени, вырожденная Q -группа в каждом металлофталоцианине распадается на два зеемановских уровня с разными энергиями, отличающимися на величину 2Δ . Магнитное поле также снимает вырождение уровней через зеемановское расщепление $2|\Delta_i|$, породившее нижний $|Q_L^i\rangle$ и верхний $|Q_U^i\rangle$ уровни возбужденного состояния с определенным угловым моментом вдоль оси Z_i .

Гамильтониан такой системы есть

$$H^{(i)} = H_0^{(i)} - \mu_0 \mathbf{B} \cdot (L^{(i)} + 2S^{(i)}), \quad (1)$$

где $H_0^{(i)} = \omega_Q (|Q_X^{(i)}\rangle\langle Q_X^{(i)}| + |Q_Y^{(i)}\rangle\langle Q_Y^{(i)}|)$ – «голый» гамильтониан каждого металлофталоцианина, μ_0 – магнетон Бора, $L^{(i)}$ и $S^{(i)}$ – орбитальное квантовое число и спин i -й молекулы соответственно. Каждое из трех состояний на i -й молекуле синглетное с $S^{(i)} = 0$. Металлофталоцианины рассматриваются как кольца в плоскости $X_i Y_i$, занятые электронами. $L^{(i)}$ является хорошим квантовым числом.

Гамильтониан для экситонов Френкеля для целой решетки складывается из гамильтонианов нижнего и верхнего возбужденных состояний $H = H_L + H_U$ и строится методом вторичного квантования как двухуровневая система для ближайших соседей и соседей, следующих за ближайшими, которые являются чисто действительными числами, т. е. наблюдаемыми. Например, для нижнего уровня двухуровневая модель формулируется как

$$H_L = \sum_n [\omega_L (a_n^\dagger a_n + b_n^\dagger b_n) + J_{ab,l} (a_{n+l}^\dagger a_n + b_{n+l}^\dagger b_n) + J_{aa+k} (a_{n+k}^\dagger a_n + b_{n+k}^\dagger b_n) + J_{bb+k} (a_{n+k}^\dagger a_n + b_{n+k}^\dagger b_n)] + \text{с.с.} \quad (2)$$

Здесь a, b – спиновые переменные двух подрешеток, коэффициенты J в см^{-1} описывают ориентационные взаимодействия, индексы l соответствуют северо-восточному NE $\frac{1}{2}(1,1,0)$ и северо-западному NW $\frac{1}{2}(-1,1,0)$ направлениям к ближайшим соседям на двумерной решетке, а k – северному N $(0,1,0)$ и восточному E $(1,0,0)$. Аналогично записывается гамильтониан верхнего возбужденного уровня.

Для вычисления взаимодействий ближайших соседей J применяются калибровочные преобразования.

Фазы Берри с кривизной $\Omega(k_x, k_y)$, где k_x, k_y – решеточные векторы в обратном пространстве, аккумулируются в замкнутых петлях минимум на

трех молекулах (рис. 1) и обладают калибровочным инвариантом 2π , что содержит искомые наблюдаемые следствия. Число Черна вычисляется как соотношение коэффициентов $J_{ij,lk}$ [6]:

$$\int_{-\pi}^{\pi} dk_x \int_{-\pi}^{\pi} dk_y \Omega(k_x, k_y) \text{ и равно } 0, \pm 1. \quad (3)$$

В [6] численно показано, что на решетке из 200 порфиринов собственные состояния с $E \approx -0,8J \dots 0,4J$ являются носителями краевых токов наибольшей плотности.

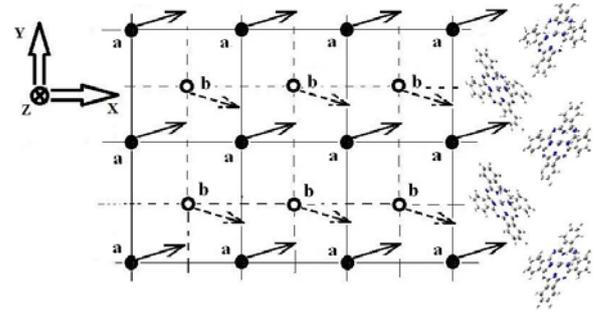


Рис. 1. Подрешетки a и b молекул МФц в однородном магнитном поле \mathbf{B} , направленном по оси Z

Fig. 1. Superlattices a and b of MPC in homogeneous magnetic field \mathbf{B} directed along Z

Особенность дипольных взаимодействий между наклоненными друг по отношению к другу молекулами – это анизотропия ненулевых критических ориентаций, и фаза Берри остается конечной по мере приложения магнитного поля. В целом образце экситоны Френкеля в однородном магнитном поле ведут себя так же, как электроны в переменном; киральные экситоны Френкеля являются топологически защищенными [6].

Вскоре в улучшение подхода [6] была предложена трехмерная модель [10], позволяющая классифицировать фазы порфиринов и МФц с экситонными состояниями по числу Черна на обычные (с тривиальным числом Черна) и топологические полупроводники ($C = \pm 1$) по аналогии с известными 3D топологическими изоляторами [11].

Отличием подхода [10] в том же самой конфигурации магнитного поля и подрешетках от [6] было введение дополнительной калибровочной степени свободы, фазы Φ , что позволило определить пограничные токи в объемных системах и подтвердить результаты двумерной модели [6] как частные случаи, кроме того, построена фазовая диаграмма по числам Черна

$C = 0, 1, -1$. Для описания симметрии обращения времени введен параметр t как связанное состояние квазичастицы «экситона», в нем: недиагональная связь – электростатический потенциал t_{\perp} и потенциал спин-орбитального взаимодействия Рашбы t_R .

Модель сильной связи представляется в [10] редуцированным гамильтонианом

$$H = 2\rho \cos \frac{k_x}{2} \sin \frac{k_y}{2} I_{\tau} \sigma_x - 2\rho \cos \frac{k_y}{2} \sin \frac{k_x}{2} I_{\tau} \sigma_y + [t_m - t_{\perp} (\cos k_x + \cos k_y)] t_z \sigma_z, \quad (4)$$

где I_{τ} – единичная спиновая матрица 2×2 на поверхности пленки, а ρ есть Im или $\text{Re} \Delta$. Спины σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) находятся на узлах основной решетки с вершинами r_i , $\tau = \pm 1$ обозначают спины на подрешетках a и b соответственно.

В [10] по всей зоне Бриллюэна численно найдены числа Черна через компоненты потенциала модели t_m , t_{\perp} , линии $t_m = \pm 2 |t_{\perp}|$ являются границами тривиальных и топологических фаз:

$$C_{\pm} = \begin{cases} 0, t_m \in (-\infty, -2 |t_{\perp}|), t_m \in (\infty, 2 |t_{\perp}|); \\ \text{не определено}, t_m = \pm 2 |t_{\perp}|; \\ \mp 1, t_m \in (-2 |t_{\perp}|, 2 |t_{\perp}|). \end{cases} \quad (5)$$

Параметрами t_m , t_{\perp} , t_R оценены ширины запрещенных зон органических полупроводников в зависимости от магнитного поля при $t_m < 2t_{\perp}$ (квантовый спиновый холловский полупроводник), $t_m > 2t_{\perp}$ (обыкновенный полупроводник) при $t_R = 0,1$ и $0,01$.

Таким образом, трехмерная модель сильной связи для топологических экситонных токов имеет преимущества перед двумерной, так как содержит ее частные случаи и должна интерпретировать реальные системы, применяемые в полупроводниковых устройствах.

Численный анализ 3D модели

Для экситонного гамильтониана типа (2) для некоторых МФЦ (например, CuФЦ) параметры J могут быть найдены численно или экспериментально [12] с учетом известного вклада краевых токов в спектр поглощения [6].

В настоящей работе в общем случае при вычислениях коэффициенты J для простоты считаются одинаковыми, взятыми в соотношении $J/\omega_L = 0,4$, углы наклона подрешеток a и b к оси X

приняты равными ± 25 градусов соответственно. На поверхности каждой моделируемой подрешетки размером $48 \times 48 \times 4$ могут поместиться 2304 молекулы МФЦ, образующих 768 троек молекул, организующих петли, несущие экситоны Френкеля; типичный размер подрешетки порфирина равен 2 нм [6]. На рис. 2 изображен спектр краевых экситонных токов для нижнего возбужденного уровня в ортогональном магнитном поле, построенный для гамильтониана (2) с помощью метода Монте-Карло.

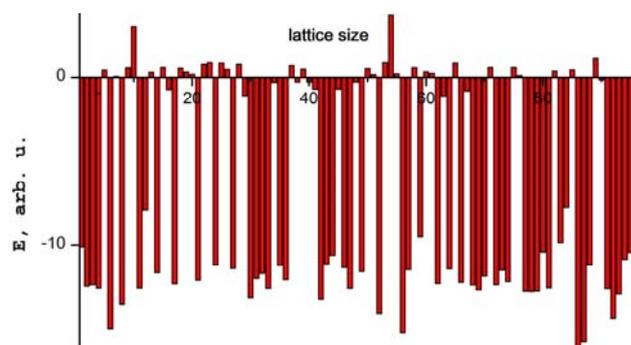


Рис. 2. Спектр поглощения на краю образца МФЦ в направлении оси X , пропорциональный экситонному току, построенный для нижнего возбужденного уровня ω_L

Fig. 2. Absorption spectrum at the edge of the MPC specimen along X axis, proportional to an exciton current, for lowest excited level ω_L

В литературе существует информация по топологическим токам экситонов Френкеля в МФЦ. В [13] в рамках модели переноса заряда численно установлено, что френкелевские экситонные состояния могут вносить вклад 8–47 % от состояний переноса заряда в *динафто[2,3-*b*:2'3'-*ff* тино[3,2-*b*]-тиофене* (DNТТ), а вычисленные из первых принципов спектры поглощения кристаллического DNТТ хорошо согласуются с измеренными (ссылки в [13]). Энергии экситонных пар на подрешетках органического полупроводника лежат в интервале от 2,85 до 3,8 эВ.

Заключение

Краевые токи френкелевских экситонов и наличие топологических фаз влияют на проводящие и оптические свойства индустриально значимых систем молекулярной электроники с МФЦ и порфиринами. Органические полупроводники на основе МФЦ могут

рассматриваться как перспективные для применения в оптических антеннах, фотодиодах, гетероструктурах, устройствах с квантовыми точками и пр.

Из сказанного можно сделать вывод о значимости дальнейших теоретических исследований подобных моделей для определенных МФЦ и порфиринов при создании полупроводниковых устройств, в том числе гибридного типа, и для предсказания их спектральных характеристик.

Список литературы / References

1. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги / под ред. О. И. Коифмана. М. : КРАСАНД, 2012. 480 с. [Shaposhnikov G.P., Kulnich V.P., Maizlish V.E. Modified phthalocyanines and their structural analogues / ed. O.I. Koifman. M. : KRASAND, 2012, 480 p. (in Russ.)].
2. Яблонский С. В., Юдин С. Г., Боднарчук В. В., Левин Е. В., Сото-Бустаманте Э. А., Йошино К. Фотоприемники с внутренним усилением на основе медного комплекса фталоцианина // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2013. Вып. 4 (46). С. 34–44. [Yablonskiy S.V., Yudin S.G., Bodnarchuk V.V., Levin E.V., Soto-Bustamante E.A., Ioshino K. Photodetectors with internal amplification based on copper complex of phthalocyanine. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.*, 2013, 4, 34–44. (in Russ.)].
3. Miyoshi H., Ohya-Nishiguchi H., Deguchi Y. The Magnetic Properties of Manganese (II) Phthalocyanine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46** (9), 2724–2728. DOI:10.1246/bcsj.46.2724.
4. Palewska K., Sujka M., Urasińska-Wójcik B., Sworakowski J., Lipinski J., Nešpůrek S., Rakušan J., Karaskova M. Light-induced effects in sulfonated aluminum phthalocyanines—potential photosensitizers in the photodynamic therapy spectroscopic and kinetic study. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 2008, **197**, 1–12. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2007.11.025.
5. Ильчук Г. А., Никитин С. Е., Николаев Ю. А., Рудь В. Ю., Рудь Ю. В., Теруков В. И. Фотоэлектрические свойства структур ZnO/CuPc/Si // *Физика и техника полупроводников.* 2004. Т. 38, вып. 11. С. 1349–1352. [Il'chuk G.A., Nikitin S.E., Nikolaev Yu.A., Rud' V.Yu., Rud' Yu.V., Terukov V.I. Photoelectric properties of ZnO/CuPc/Si structures. *Semiconductors*, 2004, **38** (11), 1308–1311. DOI: 10.1134/1.1823065].
6. Yuen-Zhou J., Saikin S.K., Yao N., Aspuru-Guzik A. Topologically protected excitons in porphyrin thin films. *Nature Materials*, 2014, **13** (11), 1026–1032. DOI: 10.1038/nmat4073.
7. Lebedev V.S., Medvedev A.S. Optical properties of three-layer metal-organic nanoparticles with a molecular J-aggregate shell. *Quantum electron*, 2013, **43** (11), 1065–1077. DOI: 10.1070/QE2013v043n11ABEH015180.
8. He H., Liu J.-Y., Ng D.K.P. Phthalocyanine-Based Fluorescent Sensor for Zn²⁺ Ion. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2013, **17**, 99–103. DOI: 0.1142/S1088424612501374.
9. Зиминов А. В., Рамш С. М., Спиридонов И. Г., Юппе Т. А., Бутхузи Т. Г., Туриев А. М. Синтез и исследование физико-химических свойств комплексов фталоцианинов с *d*- и *f*-элементами // Вест. С.-Петерб. ун-та, 2009. Сер. 4, вып. 4. С. 95–109. [Ziminov A.V., Ramsh S.M., Spiridonov I.G., Yourre T.A., Butkhuzi T.G., Turiev A.M. Synthesis and research of physical and chemical properties of phthalocyanines complexes with *d*- and *f*-elements. *Vestnik of Saint Petersburg University*, 2009, Ser. 4 (4), 95–109 (in Russ.)].
10. Owerre S.A. Quantum spin Hall effect on the porphyrin lattice. *arXiv: 1506.09204v4*. Canada, 2015, 6 p.
11. Haldane F.D.M. Berry Curvature on the Fermi Surface: Anomalous Hall Effect as a Topological Fermi-Liquid Property. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93** (20), 206602–1–106602-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.206602.
12. Казанский А. Г., Теруков Е. И., Зиминов А. В., Гусев О. В., Фенухин Ф. В., Колоско А. Г., Трапезникова И. Н., Николаев Ю. А., Моду Бей. Влияние структуры молекул на спектры фотолуминесценции и поглощения тонких пленок фталоцианина меди в ближней ИК-области спектра // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31, вып. 18. С. 37–43. [Kazanskiy A.G., Terukov E.I., Ziminov A.V., Gusev O.V., Fenukhin F.V., Kolosko A.G., Trapeznikova I.N., Nikolaev Yu.A., Modu Bei. The influence of molecular structure modification on the photoluminescence and optical absorption of thin copper phthalocyanine films in the near-IR range. *Technical Physics Letters*, 2005, **31** (9), 783–784. DOI:10.1134/1.2061746].
13. Fujita T., Atahan-Evrenk S., Sawaya N. P.D., Aspuru-Guzik A. Coherent dynamics of mixed Frenkel and Charge Transfer Excitons in Dinaphtho[2,3-b:2'3'-f]thieno[3,2-b]-thiophene Thin Films: The Importance of Hole Delocalization. *J. of Physical Chemistry Letters*, 2016, **7** (7), 1374–1380. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.6b00364.

Поступила в редакцию 9.02.2017 г.
Received 9 February 2017