

Фотолюминесценция полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианинов эрбия

© И.А. Белогорохов[†], Ю.В. Рябчиков, Е.В. Тихонов, В.Е. Пушкарев,
М.О. Бреусова, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов

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

(Получена 3 июля 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Работа посвящена исследованию люминесцентных свойств ансамблей полупроводниковых структур, состоящих из органических молекул фталоцианина с ионами эрбия в качестве комплексообразователя. Получены спектры фотолюминесценции структур типа моно-, бис- и трифталоцианина эрбия. Обнаружены максимумы фотолюминесценции, располагающиеся на длинах волн 888, 760 и 708 нм (1.4, 1.6 и 1.75 эВ соответственно), отвечающие электронным переходом внутри органических комплексов. Обнаружено, что при внедрении металлического комплексообразователя в молекулярную структуру лиганда максимум фотолюминесценции на 708 нм не наблюдается. Показано, что в образцах типа бисфталоцианина наблюдается увеличение сигнала фотолюминесценции, связанное с переходом с уровня $4F_{9/2}$ в ионах эрбия.

PACS: 78.55.Kz

1. Введение

Органические полупроводниковые структуры находят все более широкое применение в задачах современной микроэлектроники [1]. В частности известно, что структуры, составленные из больших белковых молекул, обладают достаточно высокой подвижностью электронов [2]. Основным достоинством органических материалов является простота их получения из производных органических соединений, широко встречающихся в природе. Алгоритмы синтеза органических молекул не требуют больших энергетических затрат и сложных технических устройств, какие, например, используются в методах молекулярно-лучевой эпитаксии, газофазной эпитаксии, гидридной эпитаксии, фотолитографии или анизотропного химического травления [3,4]. Следует также отметить тот факт, что многие органические структуры, обладающие полупроводниковыми свойствами, можно встретить в природе в готовом виде [5]. Например, структуры типа порфиринов магния обнаруживают свое присутствие в клетках любого растения в виде молекул хлорофилла, а эритроциты в кровяных тельцах млекопитающих есть соединение порфирина с атомом железа.

Фталоцианин является синтетическим аналогом порфирина. Главной особенностью фталоцианинов является их стойкость к термическому разложению [2].

К достоинствам органических структур можно также отнести их избирательные оптические свойства, которые можно варьировать, изменяя структуру молекул в процессе синтеза [6,7]. В работах [8–10] показано, что молекулы фталоцианина имеют три максимума поглощения электромагнитного излучения в видимой и ультрафиолетовой областях спектра, а также могут иметь два различных пика фотолюминесценции в области 900–1100 нм.

Современные достижения в области химии фталоцианинов позволяют синтезировать органические молекулы с объемной структурой, в которых один атом комплексообразователя связан с двумя органическими лигандами [11]. Цель данной работы состояла в изучении спектральных зависимостей сигнала фотолюминесценции в полупроводниковых структурах на основе моно-, бис- и трифталоцианина эрбия в видимой области спектра.

2. Образцы и методика эксперимента

Молекулярные структуры типа свободного лиганда (безметалльного монофталоцианина) с бутильными периферийными заместителями были получены путем кипячения дибутылфталодинитрила в *n*-пентаноле в присутствии металлического натрия [12]. Синтез бутилзамещенных структур монофталоцианина эрбия и лютеция проводили в атмосфере аргона в течение 3–4 ч путем кипячения стехиометрических количеств безметалльных фталоцианиновых лигандов и соответствующих ацетатов редкоземельных элементов в *o*-дихлорбензоле (DCB) в присутствии 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7 (DBU). Сэндвичобразные структуры типа бутилзамещенных бис- и трифталоцианина эрбия получались в цетиловом спирте [13].

Готовые молекулярные комплексы наносились на кварцевые подложки методом центрифугирования (spin-coating). При этом толщина получившихся пленок составила 50 мкм.

Фотолюминесценция (ФЛ) молекул фталоцианина возбуждалась излучением азотного лазера с длиной волны $\lambda = 337$ нм и длительностью импульса 10 нс. Спектры регистрировались с помощью монохроматора, оснащенного охлаждаемой CCD-камерой.

Для регистрации спектров пропускания использовался спектрофотометр „Hitachi-330“. Разрешение по длинам волн составляло 1 нм.

[†] E-mail: jugwerty@mail.ru
Fax: (495) 9328876

3. Результаты и обсуждение

Спектр фотолюминесценции структур, состоящих из свободных лигандов (безметалльного монофталоцианина) (рис. 1) представляет собой широкую полосу с тремя различимыми максимумами на длинах волн 888, 760 и 708 нм (1.4, 1.6 и 1.75 эВ соответственно). Аппроксимация экспериментальной кривой тремя лорентцианами позволила установить, что наибольший вклад в наблюдаемые зависимости сигнала ФЛ в красной области дает максимум, расположенный на 880 нм, а максимум ФЛ в области 760 нм имеет максимальную спектральную интенсивность. В работе [14] были получены спектры ФЛ, состоящие из двух пиков, расположенных на 980 и 1100 нм. Также было показано, что в молекулярных фталоцианиновых структурах, напыленных на сапфировую подложку, вариация состава и структуры образцов может влиять на спектральное положение максимумов ФЛ. В спектрах ФЛ, полученных в данной работе, существование максимума средней интенсивности на длине волны 888 нм можно объяснить молекулярной люминесценцией ($S'_1 - S_0$) или появлением эксимерного состояния [14].

Пик в области 760 нм может появляться вследствие эмиссии из первого синглетного экситонного состояния [14]. Максимум фотолюминесценции, располагающийся на длине волны 708 нм, может проявляться вследствие электронных переходов с одной молекулярной орбитали на другую внутри самой молекулы по аналогии с межзонными переходами в кристаллических полупроводниках. Для детального анализа природы возникновения высокоэнергетичного пика при 1.75 эВ (708 нм) был проведен сравнительный анализ спектральных зависимостей пропускания и сигнала фотолюминесценции в образцах бутилзамещенного монофталоцианина. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2. Для удобства сравнения спектры фотолюминесценции и пропускания приведены на одном рисунке.

Значительное падение пропускания в коротковолновой части спектра бутилзамещенных монофталоцианиновых комплексов соответствует электронным переходам между высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО) (b_1) и низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) (e_3) фталоцианинового лиганда, которые преимущественно локализованы на α -изоиндольных атомах углерода [15]. В литературе эта линия поглощения получила название Q -полосы; ее спектральное положение в молекулах монофталоцианина приходится на 690 нм [8,15]. В спектрах исследуемых структур монотонное уменьшение интенсивности пропускания начинается уже с 850 нм.

Уменьшение пропускания в спектральном диапазоне от 850 до 620 нм свидетельствует о возможном вкладе в поглощение электромагнитного излучения двух процессов — это образование молекулярного экситона в первом синглетном состоянии и переход между НСМО и ВЗМО. Переход между НСМО и ВЗМО является

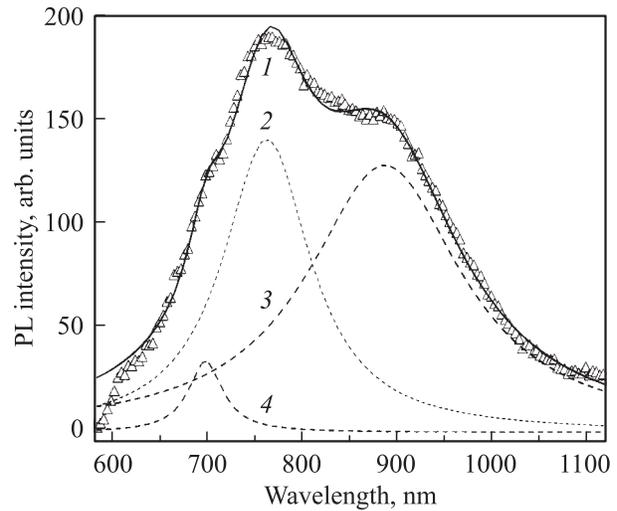


Рис. 1. Экспериментальный спектр фотолюминесценции (PL) бутилзамещенного монофталоцианина (точки) и его аппроксимация (1) тремя лорентцианами (2–4).

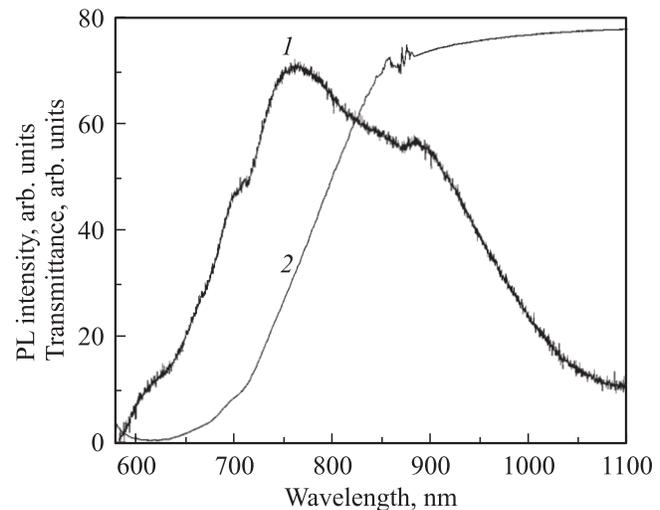


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции (1) и пропускания (2) полупроводниковых структур на основе бутилзамещенного безметалльного монофталоцианина.

причиной появления максимума фотолюминесценции в диапазоне 706 нм. По соотношению интенсивностей сигналов ФЛ можно сделать вывод, что основной вклад в поглощение электромагнитного излучения в видимом диапазоне длин волн осуществляется за счет образования экситонных состояний в молекуле фталоцианина.

При понижении температуры до 4 К интенсивность сигнала ФЛ на длинах волн 708 и 760 нм увеличивается в 2.4 и 1.5 раза соответственно (рис. 3). При этом положение максимума ФЛ, обусловленного экситонным состоянием, претерпевает незначительное смещение с 760 нм при $T = 300$ К до 752 нм при гелиевой температуре, в то время как спектральное положение максимума сигнала ФЛ, отвечающего переходу между молекуляр-

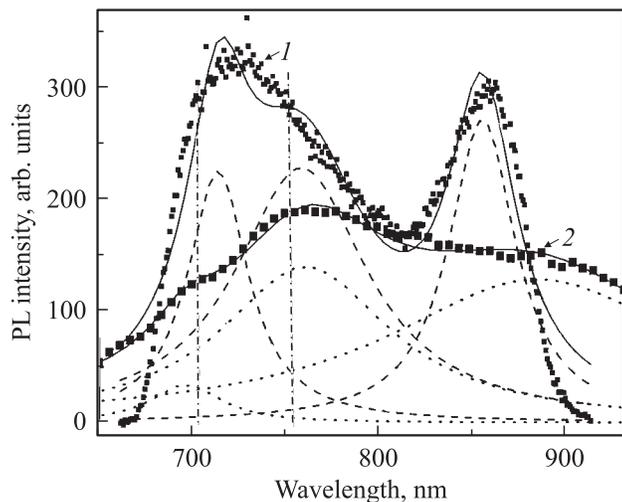


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL) образца безметалльного монофталоцианина при температурах $T = 4\text{ K}$ (1) и 300 K (2). Штриховые и пунктирные кривые — результат разложения на лорентцианы спектров 1 и 2 соответственно; сплошные кривые — суммы лорентцианов.

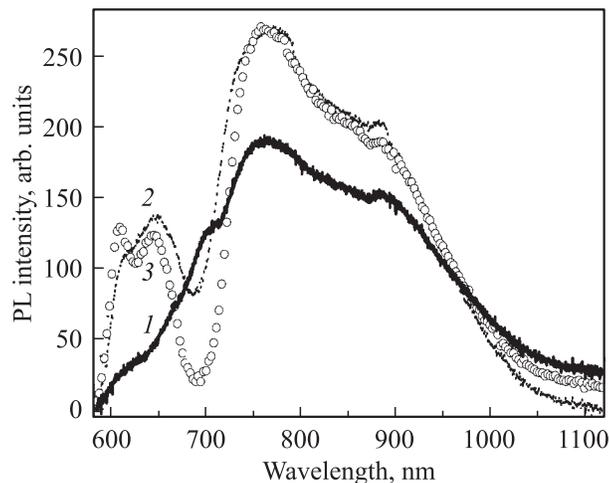


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции (PL) полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов: 1 — безметалльный монофталоцианин, 2 — монофталоцианин эрбия, 3 — монофталоцианин лутеция.

ными орбиталями, не изменяется. Значительное смещение в коротковолновую часть спектра наблюдается у длинноволнового пика, характеризующего эксимерное состояние, при уменьшении температуры интенсивность сигнала на 850 nm возрастает в 2 раза. Следует также отметить, что при понижении температуры в камере с образцом величина интенсивности сигнала ФЛ для коротковолновых максимумов практически не изменяется.

При внедрении в молекулу фталоцианина ионов эрбия и лутеция в качестве комплексообразователей в спектрах фотолюминесценции (рис. 4) появляется дополнительный максимум в области 660 nm (1.87 эВ),

который соответствует переходу в ионах лантаноидов с уровня $4F_{9/2}$ [16]. В структурах типа монофталоцианина лютеция также проявляется дополнительный максимум на 606 nm (2.04 эВ). Отсутствие экстремумов в области больших энергий в спектре фотолюминесценции безметалльного фталоцианина позволяет связать высокоэнергетические линии фотолюминесценции именно с атомами лантаноидов. Следует отметить, что в спектрах соединений, содержащих комплексообразователи, линия, отвечающая переходу $\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НСМО}$, отсутствует.

При переходе от планарной структуры монофталоцианина к сэндвичеобразной структуре типа бис- и трифталоцианина наблюдается резкое ослабление люминесценции, связанной с экситонными состояниями самой молекулы (рис. 5). Из приведенных на рис. 5 спектральных зависимостей фотолюминесценции видно, что в структурах типа бисфталоцианина интенсивность максимумов на 888 nm (1.4 эВ), 760 nm (1.6 эВ) уменьшается в 1.80 и 2.24 раза соответственно (рис. 5, кривая 2). Однако интенсивность максимума, обусловленного электронными переходами между энергетическими уровнями иона эрбия (1.87 эВ), увеличивается в 1.4 раза.

В образцах типа трифталоцианина эрбия наблюдаются все три максимума, при 1.4 , 1.6 и 1.87 эВ , с одинаковыми значениями интенсивности. Однако в таких сложных сэндвичеобразных структурах, как трифталоцианин, абсолютное значение интенсивности в максимумах фотолюминесценции в 3, 4 и 5 раз меньше по сравнению со значениями интенсивностей в спектрах планарного монофталоцианина.

Наличие бутильных комплексов в молекулярной структуре всех трех типов органических молекул исключает возможность влияния алкильных периферийных заместителей на наблюдаемые люминесцентные свойства.

Следует также отметить, что в спектрах фотолюминесценции сэндвичеобразных структур типа бис- и

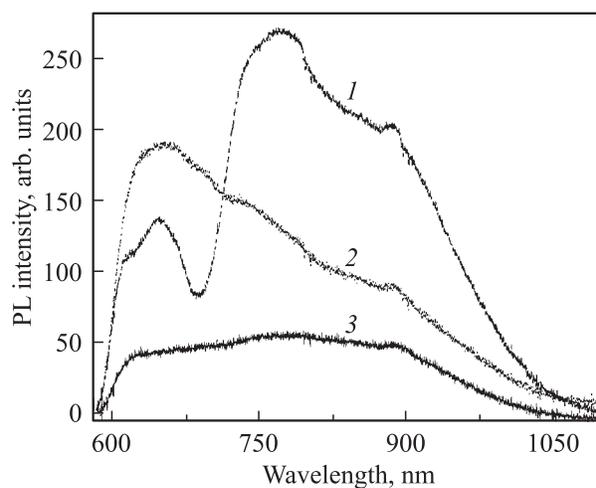


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (PL) полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов, содержащих эрбий: 1 — монофталоцианин, 2 — бисфталоцианин, 3 — трифталоцианин.

трифталоцианина эрбия максимум на 708 нм (1.75 эВ) отсутствует, так же как и в случае внедрения комплексобразователя. Это позволяет сделать вывод о том, что образование координационных связей в органических лигандах препятствует переходу ВЗМО → НСМО.

4. Заключение

В ходе работы получены и исследованы спектры фотолюминесценции неупорядоченных полупроводниковых структур на основе бутилзамещенных фталоцианиновых комплексов, содержащих ионы эрбия и лютеция в качестве комплексобразователя. Проведенные исследования позволили обнаружить сигнал фотолюминесценции на длинах волн 888 нм (1.4 эВ), 760 нм (1.6 эВ) и 708 нм (1.75 эВ), что может быть обусловлено электронными переходами внутри самих органических комплексов, причем при внедрении металлического комплексобразователя максимум фотолюминесценции на 708 нм не наблюдается.

Установлено, что при усложнении молекулярных комплексов интенсивность сигналов фотолюминесценции, отвечающих электронным переходам в молекуле, падает в 3 раза, в то время как в структурах типа бисфталоцианина наблюдается увеличение интенсивности сигнала фотолюминесценции на 660 нм, обусловленной присутствием ионов эрбия.

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что наличие координационных связей в молекулах органических лигандов приводит к гашению сигнала фотолюминесценции на 706 нм.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ, проекты № 06-02-18555, 05-03-33202 и 07-02-01406.

Список литературы

- [1] C. Reese, Z. Bao. *Materials Today*, **10** (3), 20 (2007).
- [2] М. Поуп, Ч. Свенберг. *Электронные процессы в органических кристаллах* (М., Мир, 1985).
- [3] R.F. Pasternack, H. Lee, P. Makel, C. Spencer. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1865 (1977).
- [4] F. Bedioui, Y. Bouhier, C. Sorel, J. Devynck, L. Coche-Guerente, A. Deronzier, J.C. Moutet. *Electrochim. Acta*, **38**, 2485 (1993).
- [5] Т.А. Юрпе, Л.И. Рудая, Н.В. Климова, В.В. Шаманин. *ФТП*, **37** (7), 835 (2003).
- [6] H. Zhai, A. Bunn, B. Wayland. *Chem. Commun*, 1294 (2001).
- [7] Н.В. Шведене, Н.Н. Бельченко, Н.В. Старушко, М.М. Щербакова, Л.Г. Томилова, И.В. Плетнев. *Вестн. МГУ*, **40** (3), 160 (1999).
- [8] L. Cao, H.-Z. Chen, L. Zhu, X.-B. Zhang, M. Wang. *Mater. Lett.*, **57**, 4309 (2003).
- [9] А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, А.В. Зимин, О.Б. Гусев, А.В. Фенухин, А.Г. Колоско, И.Н. Трапезникова, Ю.А. Николаев, Бей Моду. *Письма ЖЭТФ*, **31** (18), 37 (2005).

- [10] В.Л. Берковиц, А.В. Зимин, А.Г. Казанский, А.Г. Колоско, С.М. Рамш, Е.И. Теруков, А.Ф. Фенухин, В.П. Улин, Т.А. Юрпе, J.P. Kleider. *ФТП*, **49** (2), 262 (2007).
- [11] N. Ishikawa, T. Lino, Y. Kaizu. *J. Amer. Chem. Soc.*, **124**, 11440 (2002).
- [12] E. Cuellar, T. Marks. *Inorg. Chem.*, **20**, 3766 (1981).
- [13] V.E. Pushkarev, M.O. Breusova, E.V. Shulishov, Yu.V. Tomilov. *Russian Chem. Bull. Int. Ed.*, **54** (9), 2087 (2005).
- [14] Г.Л. Пахомов, Д.М. Гапонова, А.Ю. Лукьянов, Е.С. Леонов. *ФТП*, **47** (1), 164 (2005).
- [15] R. Rousseau, R. Aroca, M.L. Rodriguez-Mendez. *J. Molecul. Struct.*, **356**, 49 (1995).
- [16] Д.А. Циркунов. *Mater. 16th Int. Crimean Conf. „Microwave & Telecommunication Technology“* (2006) p. 683.

Редактор Л.В. Шаронова

The photoluminescence of semiconductor structures containing butyl-substituted erbium phtalocyanine complexes

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

Moscow State University,
119899 Moscow, Russia

Abstract Peculiarities of photoluminescence spectra of semiconductor structures containing butyl-substituted phtalocyanine organic molecules doped with erbium ions in the visible and near infrared regions have been investigated. The photoluminescence spectra of mono-, bis- and threephtalocyanine have been obtained. Several photoluminescence peaks at 888 nm (1.4 eV), 760 nm (1.6 eV) and 708 nm (1.75 eV) were detected. The origin of the peaks corresponds to electron transitions inside organic complexes. It has been found out that after incorporating of metallic ions into phtalocyanine molecules, the photoluminescence maximum at 708 nm vanishes.