

02;07

Влияние структуры молекул на спектры фотолюминесценции и поглощения тонких пленок фталоцианина меди в ближней ИК области спектра

© 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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург,
E-mail: eug.terukov@mail.ioffe.ru
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию 20 апреля 2005 г.

Исследована корреляция люминесцентных и оптических свойств тонких пленок фталоцианинов меди при изменении структуры молекул в результате их химической модификации по периферийной части. Обнаружена связь между спектральной зависимостью коэффициента поглощения в ближней ИК и видимой областях (поглощение на дефектах) фталоцианина меди с различной структурой молекул и фотолюминесценцией пленок.

В последнее десятилетие наблюдается резкое увеличение интереса специалистов, работающих в области электроники и оптоэлектроники, к органическим полупроводникам, в частности, к сопряженным полимерам. Это связано как с высокой технологичностью данных материалов, так и с перспективами их использования при создании тонкопленочных солнечных элементов на их основе и различных устройств записи и отображения информации. Несмотря на успешное использование тонкопленочных органических полупроводников при создании оптоэлектронных устройств, в основе работы которых лежат процессы взаимодействия излучения с органическими полупроводниками, механизмы, определяющие генерацию, перенос и рекомбинацию неравновесных носителей заряда в органических полупроводниках, до настоящего времени не имеют однозначной интерпретации. Информация об энергетических состояниях молекулярных полупроводников, определяющих указанные процессы, может быть получена из оптических исследований,

в частности, из измерений спектральных зависимостей люминесценции и коэффициента поглощения (α).

Свойства органических полупроводников, в частности металлофталоцианинов (МРС), должны существенно зависеть от структуры молекул, формирующих материал. Известно, что изменение молекулярной структуры в результате химической модификации по периферийной части молекулы приводит к существенному изменению физико-химических свойств. Дискотическая мезофаза CuPc вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий способна к самоорганизации в колончатые ансамбли. Для замещенных CuPc, в частности с периферийными заместителями с их боковыми цепями, судя по рентгенографическим данным, формируется типичная дискотическая мезофаза с равномерно распределенными алкильными цепочками, располагающимися между молекулярными ансамблями. В этом плане характерен термотронный мезоморфизм октаалкоксизамещенных CuPc, в которых заместители расположены вокруг макроциклического ядра. Сложноэфирные группы вносят вклад в микросегрегацию фрагментов колончатых агрегатов и стабилизацию мезоморфного поведения дискотических мезогенов. В связи с изложенным выше представляет интерес исследование корреляции люминесцентных и оптических свойств данных материалов при изменении структуры молекул.

В настоящей работе изучались одновременно спектры фотолюминесценции (ФЛ) и спектральные зависимости коэффициентов поглощения в ближней ИК и видимой областях спектра фталоцианина меди (CuPc) с различной структурой молекул в ближней ИК и видимой областях спектра.

Пленки CuPc получались методом вакуумного термического напыления с использованием ячейки Кнудсена. В качестве исходного порошка для осаждения пленок использовался очищенный CuPc (образец 1), CuPc с периферийным заместителем в виде метилфталимидной группы (образец 2) и окисленный μ -пероксодимер CuPc (образец 3). Пленки толщиной $d \approx 0.65 \mu\text{m}$ осаждались на подложках из ситалла и кварцевого стекла. Измерения спектров фотолюминесценции проводились при возбуждении аргоновым лазером на длине волны 514.5 nm. Регистрируемая ФЛ проходила через решеточный монохроматор и детектировалась охлаждаемым германиевым детектором. Все спектры были получены при комнатной температуре.

Для получения спектральных зависимостей коэффициента поглощения в органических полупроводниках, как правило, измеряют спектры оптического пропускания [1]. В то же время данная методика не позволяет получить спектральные зависимости α в тонкопленочных органических полупроводниках в области малых значений α , для которых выполняется соотношение $\alpha \cdot d < 1$. Значительная фотопроводимость фталоцианинов позволяет использовать для получения спектральных зависимостей α -фотоэлектрические методики; в частности, метод постоянного фототока (МПФ) [2], который успешно используется при исследовании спектральных зависимостей α в аморфных полупроводниках. Для измерения фотопроводимости на поверхность пленок напылялись контакты из Al длиной 4 mm. Расстояние между контактами составляло 0.5 mm. Измерения проводились при комнатной температуре в вакууме 10^{-3} Р и напряженности электрического поля в образце 200 V/cm. Измерения в вакууме позволили избежать влияния атмосферы на результаты измерений фотопроводимости.

На рис. 1 показаны спектры люминесценции исследованных пленок в ближней ИК области спектра. Как видно из рисунка, спектральные зависимости характеризуются некоторой структурой с ярко выраженным максимумом на длине волны $\lambda \approx 1.11 \mu\text{m}$ (1.12 eV). Положение данного максимума в исследованных пленках близко к положению максимума фосфоресценции ($\lambda \approx 1.075 \mu\text{m}$), наблюдавшегося в CuPc (растворенного в 1-chloranaphthalene) в работе [3]. Авторы [3] связывают этот максимум с переходом из возбужденного триплетного состояния T_1 в основное S_0 состояние молекулы. Как видно из рис. 1, интенсивность люминесценции и, в частности, интенсивность основного максимума при $1.11 \mu\text{m}$ зависит от структуры молекул, формирующих исследованные пленки. Максимальная люминесценция наблюдается для образца 2.

В спектрах оптического пропускания исследованных пленок наблюдался интенсивный максимум поглощения при энергии квантов $h\nu = 1.77 \text{ eV}$, связанный с оптическими переходами с основного S_0 на возбужденное синглетное состояние S_1 молекул [4]. Результаты исследования поглощения в области $h\nu < 1.8 \text{ eV}$, полученные с помощью МПФ, представлены на рис. 2. Для органических полупроводников величина квантовой эффективности η , определяющая вероятность возникновения носителя заряда при поглощении кванта света, зависит от энергии падающих на образец квантов. В этом случае МПФ позволяет измерить спектральную зависимость произведения $\alpha \cdot \eta$ [2]. Представленные на

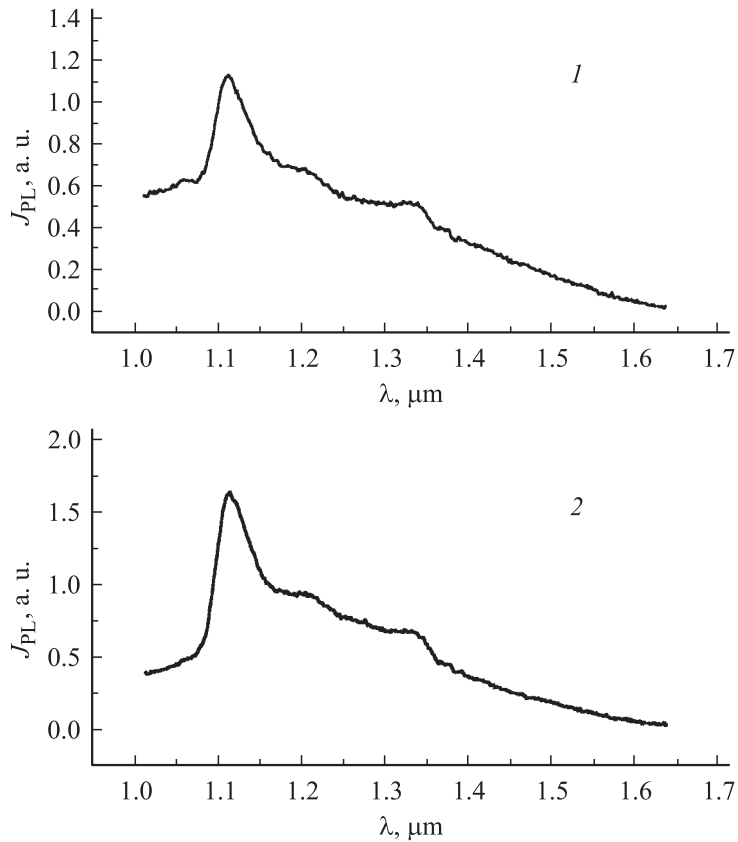


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции пленок CuPc (образец 1), CuPc с периферийным заместителем в виде метилглютамидной группы (образец 2) и окисленного μ -пероксодимера CuPc (образец 3).

рис. 2 спектральные зависимости $\alpha \cdot \eta$ в относительных единицах позволяют сопоставить поглощение исследованных пленок в области края поглощения. Как видно из рисунка (в области края поглощения), в интервале энергий (1.4–1.5) eV зависимости $\alpha \cdot \eta(h\nu)$ близки к экспоненциальным. Энергия, характеризующая крутизну зависимости $\alpha \cdot \eta(h\nu)$ в данной области спектра, составляет $\approx 53 \text{ meV}$ для образ-

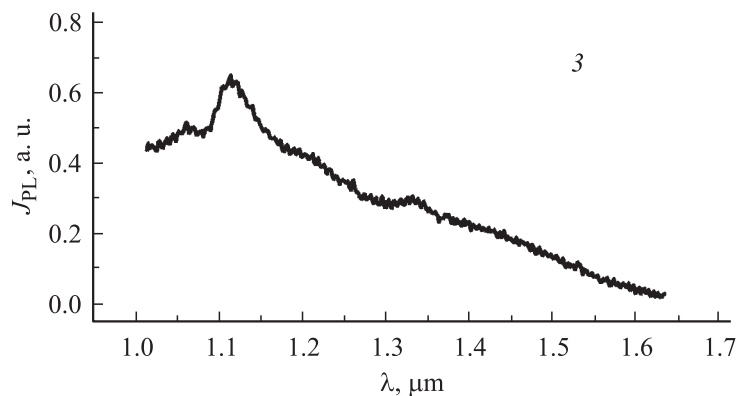


Рис. 1 (продолжение).

ца 2 и $(65 \div 68)$ meV для образцов 1 и 3. Наблюдаемая в области $(1.4-1.5)$ eV зависимость может быть связана с экспоненциальным распределением локализованных состояний в металлофталоцианинах [5]. Авторы [5] связывают эти состояния с флуктуациями электростатического потенциала, который может возникать в результате присутствия в пленках заряженных ионов, в частности MPC^+ и O_2^- .

В области $h\nu < 1.4$ eV в спектрах $\alpha \cdot \eta$ наблюдаются три максимума при энергиях квантов 1.12, 1.21 и 1.36 eV. Положение этих максимумов для исследованных пленок близко к значениям, полученным при измерениях спектров поглощения в толстых ($10-30 \mu\text{m}$) монокристаллических чешуйках CuPc [6], а также при измерении спектров фотопроводимости CuPc [7,8] в ближней ИК области спектра. Интенсивный максимум поглощения при энергиях квантов $(1.12-1.14)$ eV связывают с переходом из основного S_0 в возбужденное триплетное T_1 состояние. При этом предполагают, что запрет на этот переход снимается спин-орбитальным взаимодействием, вызванным тяжелым центральным атомом металла. Заметим, что связь максимума в спектрах $\alpha \cdot \eta$ при $h\nu = 1.12$ eV с переходами $S_0 \rightarrow T_1$ подтверждается совпадением положения данного максимума в спектре $\alpha \cdot \eta$ с положением интенсивного максимума при $h\nu = 1.12$ eV в спектре фотолюминесценции исследованных пленок.

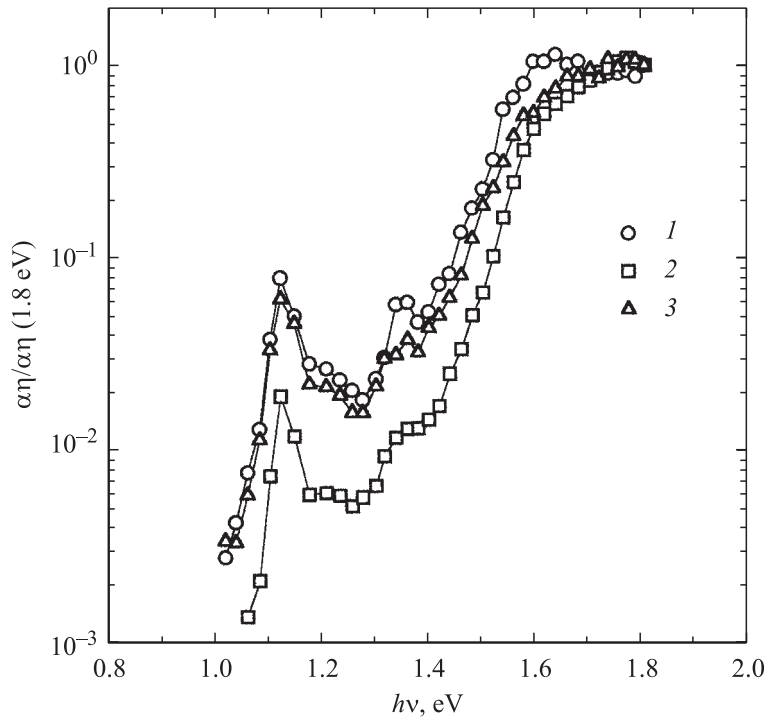


Рис. 2. Спектральные зависимости произведения $\alpha \cdot \eta$ в относительных единицах, полученные методом постоянного фототока, для исследованных пленок CuPc (образец 1), CuPc с периферийным заместителем в виде метилфталамидной группы (образец 2) и окисленного μ -пероксодимера CuPc (образец 3).

Сопоставление спектров фотолюминесценции и спектров поглощения исследованных пленок, представленных на рис. 1 и 2, указывает на их корреляцию. Максимальная фотолюминесценция среди исследованных пленок наблюдается для образца 2, для которой наблюдается минимальное поглощение в области энергий, меньших ширины запрещенной зоны CuPc. Значительная фотолюминесценция в образце 2 может указывать на меньшую концентрацию центров безызлучательной рекомбинации в ней по сравнению с другими образцами. Это подтверждается измерениями величины фотопроводимости исследован-

ных пленок при облучении их светом с энергией кванта 1.95 eV. Величина фотопроводимости образца 2 при комнатной температуре на порядок превышала значения фотопроводимости образцов 1 и 3. Уменьшение центров безызлучательной рекомбинации может привести к уменьшению относительной интенсивности максимума поглощения при $h\nu = 1.12$ eV, наблюдаемого в спектре МПФ. Поскольку в этом методе регистрируется фотопроводимость пленок, то уменьшение концентрации центров рекомбинации может привести к уменьшению интенсивности автоионизации экситонов Френкеля, возникающих при оптическом возбуждении молекулы и переходе ее из основного в возбужденное триплетное состояние. Соответственно должна уменьшаться относительная фотопроводимость, соответствующая переходам $S_0 \rightarrow T_1$.

Таким образом, в работе обнаружена связь с поглощением на дефектах в запрещенной зоне металлофталоцианина меди с переходами $S_0 \rightarrow T_1$, отвечающим за ФЛ.

Комбинация методов МПФ и ФЛ позволяет, на наш взгляд, оптимизировать процесс получения этих пленок (включая модификацию структуры последних) для различных оптоэлектронных приложений.

Список литературы

- [1] *Ji Z.G., Wong K.W., Tse P.K. et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 402. P. 79.*
- [2] *Goris L., Heinen K., Nesladek M. et al. // Proceedings of SPIE. 2004. V. 5464. P. 372.*
- [3] *Vincett P.S., Voigt E.M., Rieckhoff K.E. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. P. 4131.*
- [4] *Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. М.: Мир, 1988.*
- [5] *Naito H., Kishimoto K.-H., Nagase T. // Thin Solid Films. 1998. V. 331. P. 82.*
- [6] *Schott M. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 429.*
- [7] *Day P., Williams R.J.P. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 4049.*
- [8] *Harrison S.E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 50. P. 4739.*