

Люминесценция в тонких пленках фталоцианина

© Г.Л. Пахомов, Д.М. Гапонова, А.Ю. Лукьянов, Е.С. Леонов

Институт физики микроструктур Российской академии наук,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: pakhomov@ipm.sci-nnov.ru

Исследована люминесценция пленок безметалльного фталоцианина и некоторых других фталоцианиновых комплексов при комнатной температуре в ближнем ИК-диапазоне. Показана зависимость интенсивности пиков эмиссии от полиморфной модификации и структуры комплекса, но не обнаружено существенных изменений в положении пиков.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-17407) и программы Президиума РАН.

Различные металлокомплексы фталоцианина (MPc) являются в настоящее время одним из наиболее важных классов низкомолекулярных материалов для фотовольтаики. Они, например, используются при изготовлении органических светоизлучающих диодов (OLED), однако в основном в качестве транспортных слоев [1]. Собственная (слабая) электролюминесценция MPc в монослойных OLED наблюдалась лишь в работах [2–5], причем в основном у безметалльного фталоцианина, H_2Pc (рис. 1).

Хотя молекулярная фотолюминесценция в красной видимой и ближней ИК-области имеет квантовую эффективность > 0.5 , при переходе в твердую (кристаллическую) фазу происходит интенсивное гашение (на 3–4 порядка), вызванное межмолекулярным взаимодействием [6]. Эта люминесценция (обычно измеряется в интервале 700–1000 нм, т.е. за краем поглощения Q -полосы, см. рис. 1) может далее гаситься допированием, например C_{60} , что приводит к одновременному росту фотопроводимости [7].

Положение и интенсивность полосы фотолюминесценции зависят от полиморфной модификации [8–10], т.е. упаковки молекул в кристалле, и от природы центрального металла (группы) [6]. Как известно, комплексообразование изменяет строение молекулярных орбиталей MPc и координационную способность, в том числе по отношению к простым газовым молекулам (O_2 , CO , H_2O) [11]. Цель настоящей работы — исследование фотолюминесценции H_2Pc в широком спектральном интервале и ее возможное изменение при переходе к другим металлокомплексам. Кроме того, представляется интересным сравнение влияния меж- и внутримолекулярного взаимодействия на интенсивность эмиссии в тонких пленках.

H_2Pc (99%) был получен из Avocado Res. Chem., фталоцианины $MgPc$, $AlFPc$ и $SbCl_xPc$ были синтезированы и очищены на кафедре ТТОС (ИГХТУ). Пленки толщиной $\leq 1 \mu m$ получались термическим испарением в вакууме (ВУП-5) на сапфировые пластины R -среза. Образцы характеризовались методами оптической спектроскопии в УФ/видимой и ИК-области (КСВУ-12, ИКС-29 ЛОМО), атомно-силовой микроскопии (Сольвер Р-4) и рентгеновской дифракции, РД (ДРОН-4М).

При скоростях осаждения около 0.2–0.5 нм/с на подложки с $T \leq 40^\circ C$ получают мелкокристаллические слои α -модификации H_2Pc [8] с некоторой текстурой, определяющейся преимущественной ориентацией молекулярных плоскостей в стопках (плотнейшая упаковка вдоль оси b) приблизительно параллельно поверхности подложки. В пленках $MgPc$ такой ориентации не наблюдалось. Комплекс $AlFPc$ после сублимации агрегируется в мостиковый μ -фторополимер [11], где большой электрический диполь стабилизирует линейную цепочку соосных молекул, ориентированных примерно по нормали к поверхности.

Все MPc являются интенсивно окрашенными (синезеленые цвета) и имеют несколько интенсивных полос (экстинкция $\epsilon \sim 10^5$) в УФ и видимой области. При переходе из раствора или паровой фазы в кристаллическое состояние могут происходить уширение, расщепление или сдвиг полос, в результате чего поглощение становится ненулевым даже в „провалах“ между максимумами [12]. На рис. 1 показаны типичные спектры поглощения пленок H_2Pc . Полоса меньшей интенсивности в красной области видимого участка спектра (Q -полоса) соответствует π - π^* переходу $a_{1u} \rightarrow 2e_g$

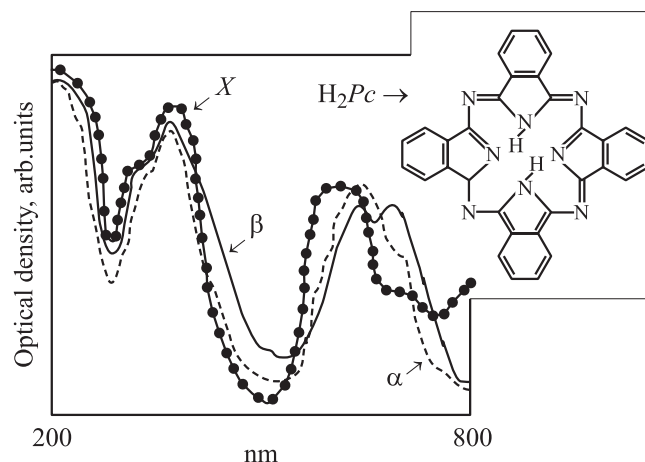


Рис. 1. Спектры оптического поглощения пленок H_2Pc , полученных при различных условиях: α -, β - и X -модификации. Вставка — структурная формула молекулы H_2Pc .

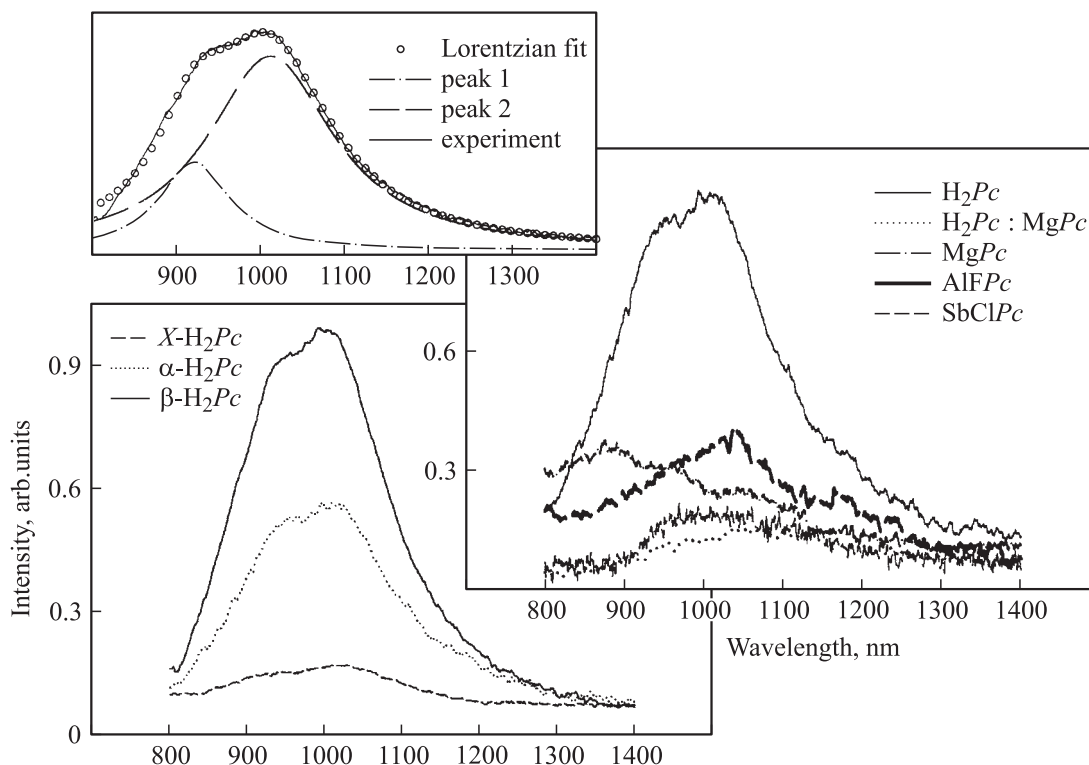


Рис. 2. Спектры люминесценции пленок H_2Pc в трех полиморфных состояниях (слева), пленок других фталоцианинов (справа); на верхней вставке — результат аппроксимации полосы люминесценции β - H_2Pc с двумя лоренцевыми пиками (см. текст).

Pc -кольца, т.е. с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО), полоса в области 300–350 nm (полоса $Cor\epsilon$) — смешанным π - π^* и n - π^* переходам $a_{2u} \rightarrow 2e_g$ и $b_{2u} \rightarrow 2e_g$ [2,13].

Спектры люминесценции изучались при возбуждении Ar^+ , $He: Cd$ и полупроводниковым (Mitsubishi ML 1016R-01) лазерами с $\lambda = 514$ (50 mW), 325 (6 mW) и 660 (15 mW) соответственно. Образец находился на воздухе при комнатной температуре, выходящее излучение фокусировалось на входной щели монохроматора (МДР-23 ЛОМО, решетки 1200 или 600 штрихов/mm), а на выходе (обе щели 1.2 mm) регистрировалось с помощью ФЭУ-62 (600–1100 nm) или Ge-детектора Oxford Instr. (800–1700 nm). Сразу отметим, что в первом случае полученные спектры были весьма сходны с приведенными ранее в работах [6–8], но расширение спектральной чувствительности приемника позволило показать, что в действительности максимум широкой полосы люминесценции H_2Pc находится далее в ИК-области (около 1 μm , см. рис. 2). Такое большое стоксово разделение полос поглощения и испускания характерно для α -фаз MPc [6].

Возбуждение с длиной волны $\lambda = 660$ nm, которая совпадает с ВЗМО \rightarrow НВМО электронным переходом в молекулах H_2Pc , и возбуждение с $\lambda = 514$ nm при прочих равных экспериментальных условиях вызывают примерно одинаковую по интенсивности люминесцен-

цию, что, вероятно, связано с компенсацией различной экстинкции молекулярного слоя на данных длинах волн мощностью накачки Ar^+ лазера. Положение и форма пиков в целом совпадают, в том числе и при переходе на другую экспериментальную установку (МДР-4У с InGaAs детектором). При освещении с $\lambda = 325$ nm (что соответствует возбуждению в области полосы $Cor\epsilon$, см. рис. 1) не наблюдалось пиков люминесценции в исследуемой области спектра.

На рис. 2 (слева) приведены спектры люминесценции пленок H_2Pc для Ar^+ лазера и Ge-приемника (в областях 600–800 и 1300–1700 nm заметных сигналов на наблюдалось). Размытый пик люминесценции средней интенсивности в ближней ИК-области объясняется эмиссией низшего (первого) синглетного экситонного состояния [6,7], более детальное рассмотрение в [9,10] предполагает наличие молекулярной люминесценции ($S'_1 \rightarrow S_0$) и эксимерного состояния ($S \rightarrow S_0$), соответствующего длинноволновому пику. На рис. 2 (верхняя вставка) представлены результаты деконволюции полосы эмиссии, которые показывают истинное соотношение пиков для β - H_2Pc . Как следует из [8–10], форма полосы люминесценции H_2Pc в ближней ИК-области зависит от полиморфной модификации, в частности, для так называемых α -, β - и X -форм. Как известно, они получаются при различных условиях синтеза или роста кристаллитов [14]. В нашем случае β -модификация получена при осаждении на нагретую до 280–290°C подложку [14]

(согласно [8,15], это может быть β_2 - или τ -форма), а X -форма по методике [15]. Различия в спектрах РД пленок таких толщин на сапфировых подложках недостаточны для уверенной идентификации полиморфов, однако оптические спектры имеют характерные расщепления полос, в основном в видимой области (рис. 1), которые хорошо изучены (см., например, [16,17]) и подтверждают наличие данной фазы. Отметим, что фазовые структуры H_2Pc , определенные по различным методикам РД, постоянно уточняются [18,19], например по разным данным элементарная ячейка α -модификации состоит из шести, четырех или двух молекул [8–10,14,16–19].

Как следует из рис. 2, положение двух пиков во всех трех полиморфах различается незначительно: 930 ± 5 и 1010 ± 5 nm (только для $X-H_2Pc$ — 1032 nm). В то же время интенсивность эмиссии увеличивается примерно на порядок в ряду $X \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$. Эти результаты воспроизводились на разных экспериментальных установках. Возможно, на наблюдавшиеся ранее другими авторами зависимости формы пика от упаковки накладывалась различная реабсорбция люминесценции, которая должна быть весьма значительна в районе 800–900 nm из-за размытого края полос поглощения (или наличия собственного поглощения, как у $X-H_2Pc$, см. рис. 1); стоит также учитывать разную длину волны возбуждения.

На рис. 2 (справа) показан сигнал от пленки $MgPc$, которая, очевидно, не люминесцирует в данной области спектра (хотя в [6] наблюдался слабый пик при комнатной температуре около 710 nm). Известно, что магний-порфиринаты (фталоцианины, хлорофиллы) способны селективным образом взаимодействовать с молекулярным кислородом воздуха. Поскольку H_2Pc и $MgPc$ имеют более простую структуру молекулярных орбиталей (отсутствует переходный металл), подавление излучательной релаксации возбуждающего состояния может быть связано с этим взаимодействием. Гашение люминесценции MPc в присутствии O_2 описано в [20]. Кроме того, в недавней работе [21] показано, что коэффициенты диффузии и объемная концентрация O_2 в слоях H_2Pc минимальны по сравнению с MPc комплексами.

На рис. 2 (справа) приведен спектр люминесценции композитной пленки, полученной соосаждением H_2Pc и $MgPc$. Исходя из разницы в скоростях сублимации, их содержание оценивается как 3:1. Ранее было показано [22], что соосажденные поликристаллические пленки структурно-изоморфных планарных MPc могут образовывать твердые растворы в широком интервале концентраций без нарушения стопочной упаковки. Как следует из рис. 2, люминесценция почти полностью подавлена в присутствии $MgPc$. Поскольку излучательные переходы в стопочных MPc предусматривают миграцию экситонов [6–8], можно предположить, что даже небольшое введение центров безызлучательной рекомбинации, т.е. молекул $MgPc$, будет приводить к значительному гашению.

В силу цепочечной геометрии $AlFPc$ аксиальное связывание кислорода затруднено, однако (рис. 2) наблю-

дается лишь слабый сигнал люминесценции, по положению приблизительно совпадающий с пиком H_2Pc . По-видимому, нековалентное соединение через F в данном случае препятствует π -взаимодействию Pc -колец, как в других цепочечных полимерах [11], но, с другой стороны, недостаточно для получения высокой эффективности люминесценции, как это показано в [6] для Pc -хромофоров, изолированных с помощью ковалентных объемных периферийных или аксиальных заместителей (групп). Пленки комплексов $SbClPc$ и $SbCl_3Pc$ имеют очень слабую люминесценцию при данных условиях (на рис. 2 приведен спектр для $SbClPc$ как более выраженный), однако заметно различаются между собой. Так, размытая полоса испускания $SbClPc$ доходит до 1200 nm, по-видимому, из-за наличия пиков в области > 1100 nm. Для более точного отнесения необходимы измерения при низких температурах, где люминесценция (и фосфоресценция) MPc становится более интенсивной [6,9]. Уширение полос испускания (и усложнение их структуры) наблюдалось также у периферийно-замещенных комплексов, например у 4- Bg_4Pc -производных.

В отличие от растворов, где люминесценция MPc изучена хорошо, отсутствуют систематические данные по твердотельным образцам. Часто люминесценция наблюдается как побочное явление при измерении спектров КР [8,12], причем возбуждение с разными длинами волн приводит к различным эффектам в MPc . По нашим данным, на интенсивность люминесценции тонких пленок фталоцианинов существенно влияет внутримолекулярное строение и способ упаковки молекул в слое, но положение пиков в ближнем ИК-диапазоне изменяется незначительно. Возможно, выбор структуры комплекса, полиморфной модификации и условий экспериментов (например, бескислородные) позволит достичь более высокой эффективности люминесценции в тонких пленках, а переход к более сложным MPc комплексам (экстралегирированным и „сандвичевым“), сохраняющим типичные преимущества данного класса соединений, — получить максимум люминесценции в ИК- или видимой области спектра.

Список литературы

- [1] D. Hohnholz, S. Steinbrecher, M. Hanack. J. Molec. Struc. **521**, 231 (2000).
- [2] A. Fujii, M. Yoshida, Y. Ohmori, K. Yoshino. Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 2, **35**, L37 (1996).
- [3] M. Ottmar, D. Hohnholz, A. Wedel, M. Hanack. Synth. Met. **105**, 145 (1999).
- [4] K. Shinbo et al. Colloids Surf. A **198**, 905 (2002).
- [5] P.D. Hooper, M.I. Newton, G. McHale, M.R. Willis. Int. J. Electron. **81**, 371 (1996).
- [6] Y. Sakakibara, R.N. Bera, T. Mizutani, K. Ishida, M. Tokumoto, T. Tani. J. Phys. Chem. B **105**, 1547 (2001).
- [7] J. Morezin, C. Schebusch, B. Kessler, W. Eberhardt. PCCP **1**, 1765 (1999).

- [8] S.M. Bayliss, S. Heutz, G. Rumbles, T.S. Jones. PCCP **1**, 3673 (1999).
- [9] K. Yosino, M. Hikida, K. Tatsuno, K. Kaneto, Y. Inuishi. J. Phys. Soc. Jap. **34**, 441 (1973).
- [10] E.R. Menzel, K.J. Jordan. Chem. Phys. **32**, 223 (1978).
- [11] N. McKeown. J. Mater. Chem. **10**, 1979 (2000).
- [12] D.R. Tackley, G. Dent, W.E. Smith. PCCP **3**, 1419 (2001).
- [13] M.-Sh. Liao, S. Scheiner. J. Chem. Phys. **114**, 9780 (2001).
- [14] Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. Молекулярные полупроводники. Мир, М. (1988). Гл. 1. С. 102.
- [15] Г.Н. Мешкова, А.Т. Варганян, А.Н. Сидоров. Оптика и спектроскопия **43**, 262 (1977).
- [16] Y.H. Sharp, M. Lardon. J. Phys. Chem. **72**, 3230 (1968).
- [17] S. Yim, S. Heutz, T.S. Jones. J. Appl. Phys. **91**, 3632 (2002).
- [18] R.B. Hammond et al. J. Chem. Soc. 2, 1527 (1996).
- [19] J. Janczak. Polish J. Chem. **74**, 157 (2000).
- [20] Y. Amao, K. Asai, I. Okura. Anal. Chim. Acta **407**, 41 (2000).
- [21] E. Van Faassen, H. Kerp. Sens. Actuat. B **88**, 329 (2003).
- [22] G.L. Pakhomov, Yu.N. Drozdov. Cryst. Eng. **6**, 23 (2003).