

06;07;12

Фотолюминесценция Er в соединении ErQ₃, перспективного для создания органических светоизлучающих диодов

© В.Х. Кудоярова, А.В. Медведев, Н.П. Кузьмина,
А.В. Анкудинов, С.А. Козюхин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: kudoyarova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 13 февраля 2011 г.

Приводятся результаты исследования фотолюминесценции в пленках, полученных двумя разными способами, на основе соединения ErQ₃. Исследования показали, что максимальная интенсивность фотолюминесценции Er⁺³ при комнатной температуре наблюдается в пленках, изготовленных термическим распылением. Наблюдаемый результат может быть объяснен как более высокой концентрацией оптически активных ионов Er, так и получением методом термического распыления ErQ₃ более однородных по составу и структуре пленок по сравнению с методом нанесения из раствора.

Проводимые в последнее время интенсивные исследования координационных соединений с органическими лигандами, содержащими ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), вызваны возможностью практического применения этих соединений как для телекоммуникационных устройств (гибкие оптические волоконные лазеры и усилители) [1,2], так и для светоизлучающих диодов [3]. Подобные соединения по сравнению с твердотельными матрицами, в которые были введены РЗЭ, обладают рядом преимуществ, в частности из них можно приготовить растворы, которые могут быть нанесены на гибкие подложки, и, как следствие, технология изготовления приборов является низкочеловеческой. Среди этих соединений наибольший интерес представляют соединения, содержащие эрбий, так как они могут быть использованы для создания органических светоизлучающих диодов (OLEDs), встроенных в Si-оптоэлектронику. В настоящее время идет интенсивное исследование уже известных сложных комплексных соединений, содержащих РЗЭ, а

также поиск и получение новых соединений. В частности, в пленках на основе хинолятных комплексов алюминия $[AlQ_3]$, легированных Er, были реализованы фотолюминесценция и электролюминесценция [4].

Ранее было показано, что хинолятный комплекс трехвалентного эрбия (трис (8-гидроксихинолят) эрбия (III)) $[ErQ_3]$ может оказаться наиболее перспективным для приборной реализации в силу коротких времен жизни возбужденного состояния. Значения времен жизни возбужденного состояния сильно зависели от способа получения пленок: при термическом напылении времена составляли около $0.9 \mu s$, а при нанесении пленки из раствора методом центрифугирования (spin-coating) — $2 \mu s$ [5].

В данной работе приводятся результаты исследования ФЛ в пленках, полученных двумя разными способами, на основе соединения ErQ_3 . Цель работы состояла в расширении круга материалов, которые могут быть использованы для Si-оптоэлектроники. Для решения этой задачи необходимо было синтезировать это соединение, оптимизировать технологии получения пленок (из раствора и методом термического испарения), исследовать влияние состава и структуры этих пленок на ФЛ.

Трис (оксихинолят) эрбия ErQ_3 , синтезировали на кафедре неорганической химии МГУ по стандартной методике, описанной в работе [4]: взаимодействием стехиометрических количеств 8-оксинолина и гидрата нитрата эрбия в метаноле с последующим отделением образовавшегося желтого осадка фильтрованием и высушиванием в вакууме. Индивидуальность полученного соединения подтверждена совокупностью данных элементного и рентгенофазового анализов ErQ_3 : расчет показывает, что для молекулы $ErC_{27}H_{18}N_3O_3$ (молекулярный вес 599 г) должны быть весовые проценты, wt.%: C — 54.10, H — 3.07, N — 7.08; найдено было: C — 54.15, H — 3.22, N — 7.24.

Проведенные исследования рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 показали, что комплекс имеет кристаллическую структуру, основной максимум дифракции соответствует углу $2\theta = 8.84^\circ$, что близко известной структуре AlQ_3 [6]. Из полуширины дифракционного пика по формуле Шерера был оценен размер кристаллических частиц, который составил 30 nm (рис. 1). На вставке к рис. 1 приведена молекулярная структура ErQ_3 . Из синтезированного соединения были приготовлены пленки двумя различными способами: из раствора (растворитель–метанол) методом spin-coating при скорости

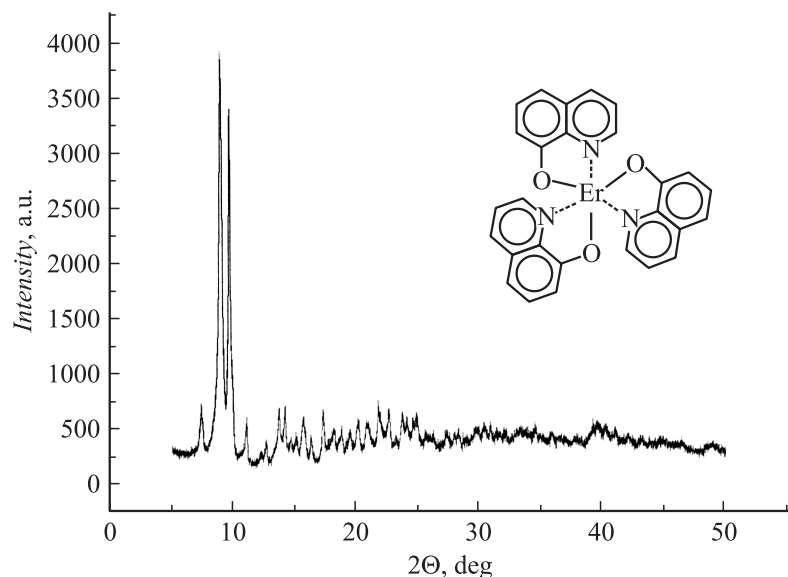


Рис. 1. Рентгеновская дифракция, наблюдаемая на порошке ErQ₃. На вставке молекулярная структура ErQ₃.

вращения 1000 rpm и комнатной температуре и методом термического распыления (остаточное давление составляло 10^{-4} Pa, максимальная температура испарителя была 330°C). Пленки были нанесены на подложку из кварцевого стекла.

Составы полученных пленок были исследованы методами обратного резерфордского рассеяния (ОРР) и ядерных реакций (ЯР). Содержание эрбия определялось методом ОРР дейтронов с энергией $E_d = 0.9$ MeV. Для определения содержания элементов O и C использовался метод ЯР с дейтронами при $E_d = 1.0$ MeV.

Концентрацию кислорода в исследуемых пленках не удалось определить из-за того, что кислород, содержащийся в кварцевой подложке, также мог давать вклад в наблюдаемый резонансный пик ядерной реакции на кислороде. Из результатов измерений состава следует, что концентрация эрбия изменялась (N_{Er}) от $7 \cdot 10^{20}$ до $4 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} . Если атомное соотношение Er к C (легкому элементу лиганда) в исходном порошке составляет 1:27, то в пленках, полученных термическим

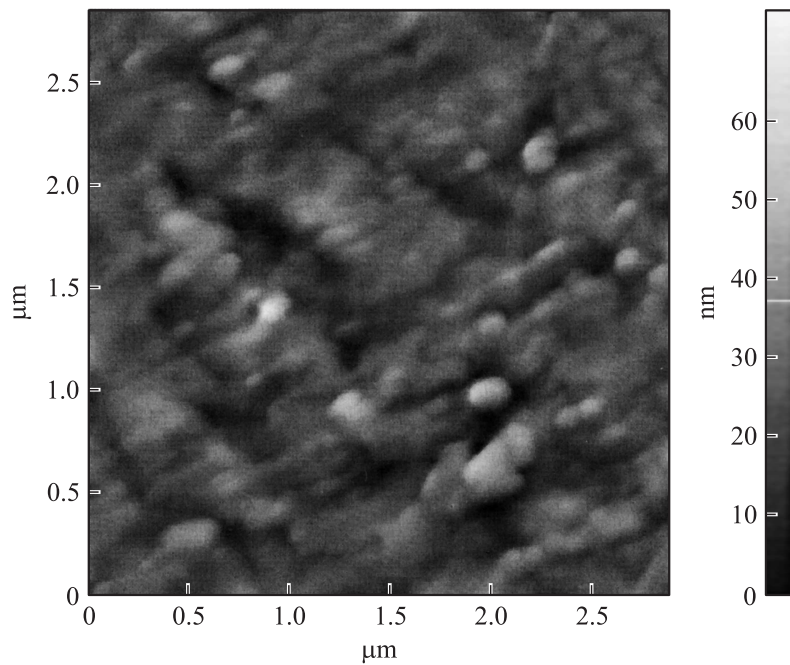


Рис. 2. Полуcontactное АСМ-изображение рельефа области $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$ пленки ErQ_3 , полученной методом осаждения из раствора. Использовался зонд frN11S , частота возбуждения 74.1 КГц.

испарением, оно практически остается тем же, а пленках, полученных из раствора, уменьшается до 1:13. Этот результат оказался для нас неожиданным. При изготовлении пленок методом spin-coating порошок ErQ_3 растворяется в метаноле ($-\text{CH}_3-\text{OH}$). Если раствор до конца не испаряется, то можно было ожидать увеличения содержания углерода за счет групп $-\text{CH}_3$. В настоящий момент этот результат трудно объяснить, и для его понимания требуется проведение дополнительных исследований процесса растворения.

С помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47H были проведены исследования топографии пленок ErQ_3 , изготовленных различными методами. Исследования показали, что пленка, полученная путем распыления, обладает более плавным и крупным рельефом по

сравнению с пленкой, осажденной из раствора (рис. 2). На площадках микронного размера средняя шероховатость обоих образцов сравнима. Однако субмикронных и нанометровых неоднородностей больше в пленке, полученной осаждением из раствора, чем в распыленной.

На исходном хинолятном комплексе ErQ₃ и соответствующих тонких пленках была измерена ФЛ при комнатной температуре в диапазоне от 0.9 до 1.7 μm . Исследования ФЛ проводились при различных длинах волн возбуждающего света: для наблюдения прямого возбуждения Er⁺³ использовалась $\lambda = 0.44 \mu\text{m}$, мощностью 20 mW, для возбуждения Er⁺³ через лиганд $\lambda = 0.325 \mu\text{m}$, мощностью 3 mW. на рис. 3, а приведены спектры ФЛ, соответствующие длине волны возбуждающего света $\lambda = 0.44 \mu\text{m}$: кривые 1, 2 — для пленок, полученных путем осаждения раствора ErQ₃ ($N_{\text{Er}} = 7.0 \cdot 10^{20}$ и $2.3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ соответственно); кривая 3 — для исходного порошка ErQ₃ и кривые 4, 5 — для пленок, полученных путем распыления ErO₃ ($N_{\text{Er}} = 3 \cdot 10^{21}$ и $3.7 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ соответственно). Для обеих волн возбуждающего света в спектрах ФЛ наблюдалась интенсивная полоса излучения 1.54 μm , связанная с переходом ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, которая представляет наибольший интерес для телекоммуникационных применений. Ширина линии 1.54 μm на полувысоте в исходном порошке составляла 0.044 eV, в термически напыленных пленках 0.053 eV и в пленках, полученных методом spin-coating 0.040 eV. Полученные величины хорошо согласуются с литературными данными 0.053 eV [5]. Было установлено, что для обеих длин волн возбуждения интенсивность ФЛ зависела от концентрации Er: ФЛ не наблюдалась при концентрациях Er ниже 10^{21} cm^{-3} .

В исследуемом диапазоне (0.9–1.7 μm) могут наблюдаться несколько полос ФЛ, связанных с переходами во внутренней 4f-оболочке ионов Er⁺³: при 0.965 μm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$), 1.2 μm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$), 1.55 μm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Следует отметить, что собственная люминесценция лиганда наблюдается в видимой области при $\approx 0.5\text{--}0.6 \mu\text{m}$ [2], она не попадала в исследуемый диапазон. Кроме интенсивной полосы 1.54 μm нами наблюдалась еще одна, но более слабая полоса ФЛ при 0.97 μm . Эта полоса может быть приписана как дефектной полосе от кварцевой подложки, так и переходу, связанному с переходом во внутренней 4f-оболочке ионов Er⁺³: при 0.965 μm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$). Тот факт, что интенсивность этой полосы зависит от концентрации эрбия и полоса является узкой, позволяет нам сделать заключение о том, что она связана с переходом ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Одной из центральных проблем при исследовании ФЛ является проблема возбуждения ионов

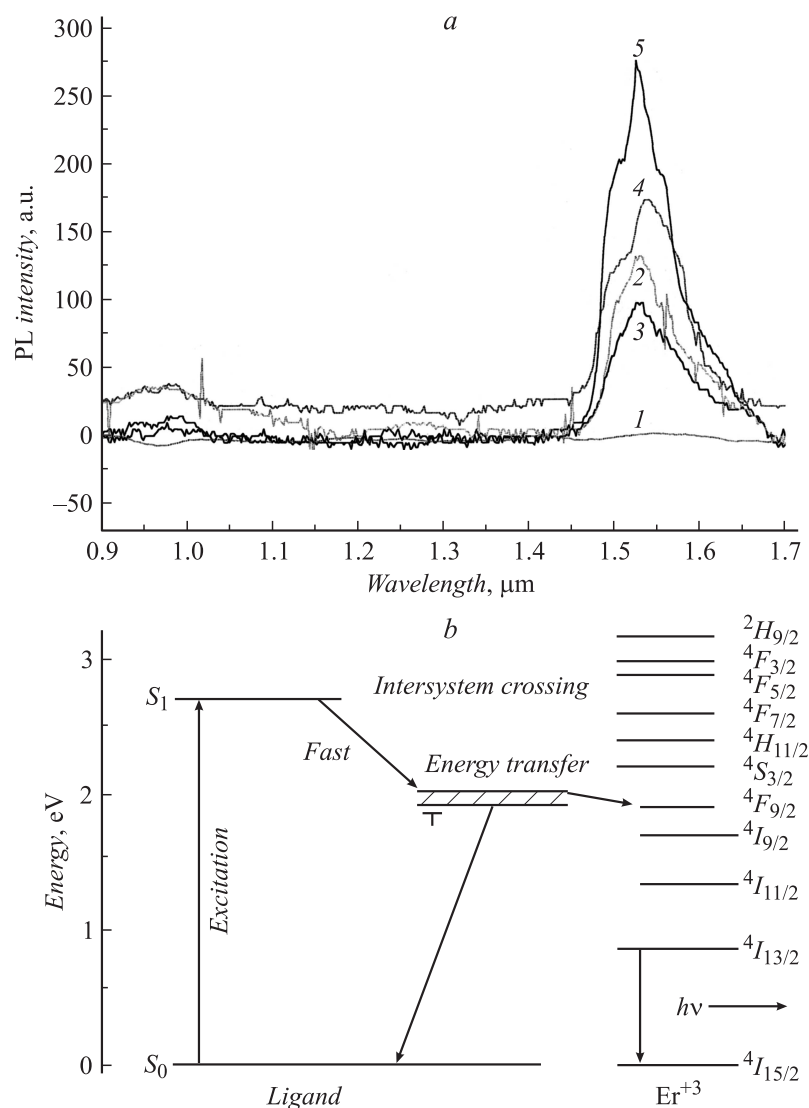


Рис. 3. *a* — спектры ФЛ Er^{+3} ($T = 300 \text{ K}$), измеренные при длине возбуждения $0.44 \mu\text{m}$; *b* — схематическое изображение процесса ФЛ в системе лиганд–ион Er^{+3} .

эрбия: может иметь место как механизм прямого возбуждения иона Er⁺³, так и осуществляться передача энергии для возбуждения ФЛ Er⁺³ от возбужденного состояния лиганда, т.е. участие в процессе матрицы (лиганда). На рис. 3, *b* приведено схематическое изображение возможного процесса ФЛ в системе лиганд–ион Er⁺³.

Сначала возбуждается комплекс, переходя из основного синглетного состояния S_0 в возбужденное синглетное состояние S_1 с быстрой последующей релаксацией в триплетное состояние T . Из триплетного состояния может иметь место передача энергии $4f$ -уровням иона Er⁺³ (например, ${}^4F_{9/2}$). С этих уровней осуществляются быстрая релаксация на уровень ${}^4I_{13/2}$ и окончательный переход на уровень основного состояния ${}^4I_{15/2}$, дающего основное излучение $1.54 \mu\text{m}$. Необходимо отметить, что энергетическое положение уровней S_1 и T на рис. 3, *b* изображено на основе оценок, проведенных в работах [7,8].

Приведенная схема процесса основана на уже известных данных о том, что доминирующим процессом передачи энергии возбуждения является передача энергии от первого триплетного возбужденного состояния органического лиганда (T_1) к центральному редкоземельному иону Er. Основанием так считать является тот факт, что поперечное сечение поглощения лиганда $8.5 \cdot 10^{-18} \text{cm}^2$ намного больше (\approx на два порядка) поперечного сечения прямого поглощения иона Er⁺³ (при возбуждении ФЛ светом с $\lambda = 0.488 \mu\text{m}$) [7]. Это делает процесс передачи энергии от лиганда эрбию эффективным.

В заключение следует отметить, что в работе приводятся результаты исследования ФЛ в пленках, полученных двумя разными способами, на основе соединения ErQ₃. Проведенные исследования показали, что максимальная интенсивность ФЛ Er⁺³ при комнатной температуре наблюдается в пленках, полученных термическим распылением. Наблюдаемый результат может быть объяснен как более высокой концентрацией оптически активных ионов Er, так и получением более однородных по составу и структуре пленок, приготовленных методом термического распыления ErQ₃ по сравнению с методом нанесения из раствора.

Авторы выражают благодарность В.М. Лебеву за проведение измерений ОРР и ЯР.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 10-03-00456а и 11-03-00269а.

Список литературы

- [1] *Kikuri K., Koike Y., Okamoto Y.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2347–2356.
- [2] *Quochi F., Artizzu F., Saba M., Cordella F., Mercuri M.L., Deplano P., Loi M.A., Mura A., Bongiovanni G.* // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 141–144.
- [3] *Wang S.* // Coord. Chem. Rev. 2001. V. 215. N 1. P. 79–98.
- [4] *Zhao W.Q., Wang P.F., Ran G.Z., Ma G.L., Zhang B.R., Liu W.M., Wu S.K., Dai L., Qin G.G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 2711–2714.
- [5] *Magennis S.W., Fergusson A.J., Bryden T., Jones T.S., Beeby A., W. Samuel I.D.* // Synthetic Metals. 2003. V. 138. P. 463–469.
- [6] *Brinkmann M., Gadret G., Muccini M., Taliani C., Masciocchi N., A. Sironi A.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 5147–5157.
- [7] *Slooff L.H., van Blaaderen A., Polman A., Hebbink G.A., Klink S.I., Van Veggel F.C.J.M., N. Reinhoudt D.N., Hofstraat J.W.* // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. N 7. P. 3955–3980.
- [8] *Dirks J.B.* // Photophysics of Aromatic Molecules. London: Wiley-Interscience, 1970.