

## Спектральная зависимость фотолюминесценции тонких пленок молекулярных комплексов ZnTPP–C<sub>60</sub> и CuTPP–C<sub>60</sub>

© М.А. Елистратова<sup>+,\*</sup>, И.Б. Захарова<sup>+</sup>, Н.М. Романов<sup>+,‡</sup>, В.Ю. Паневин<sup>+</sup>, О.Е. Квятковский<sup>+,\*</sup>

<sup>+</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт Петербург, Россия

<sup>\*</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>‡</sup> Lappeenranta University of Technology, 53850 Лаппеенранта, Финляндия

E-mail: marina.elistratova@mail.ioffe.ru

(Получена 11 февраля 2016 г. Принята к печати 18 февраля 2016 г.)

Представлены результаты исследований тонких композитных пленок тетрафенилпорфиринов меди и цинка с различным содержанием фуллерена C<sub>60</sub>. Измерены спектры фотолюминесценции, и проведен анализ состава и морфологии поверхности методом растровой электронной микроскопии. Результаты показали различие структур пленок для двух типов металлов (Zn, Cu), входящих в комплекс порфиринового макроцикла. Впервые обнаружена дополнительная длинноволновая полоса фотолюминесценции в области 1.4 эВ, что является доказательством формирования молекулярных комплексов ZnTPP–C<sub>60</sub> в результате конденсации из газодинамического потока пара. Для тонких пленок CuTPP выявлены процессы самоорганизации в нанонити толщиной 20 нм, длиной до 5 мкм и образование наногетеропереходов при добавлении фуллерена C<sub>60</sub>. Проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности для подтверждения экспериментальных результатов.

### 1. Введение

Одной из быстро развивающихся областей физики в последние годы является разработка функциональных материалов для создания органических оптоэлектронных приборов различного назначения [1], которые могли бы стать альтернативой кремниевым. Активно изучаются различные молекулярные материалы и наноконпози́ты, супрамолекулярные ансамбли, имеющие уникальные свойства [2–5]. Среди прочих известных органических веществ для этих целей широко применяются металлопорфирины и их молекулярные комплексы.

Порфиринами называется класс веществ, в основе которых лежит молекула порфина. Порфин может быть модифицирован до 5, 10, 15, 20-мезотетрафенилпорфирина (TPP — химическая формула H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>) путем добавления к молекуле четырех фенильных групп. В центре тетрапиррольного макроцикла вместо двух атомов водорода может быть помещен двухвалентный атом металла, образуя различные металлопорфирины. Металлопорфирины играют большую роль в наиболее важных биологических процессах, таких как фотосинтез (порфирины Mg), являются основой гема — простетической группы гемоглобина (протопорфирин Fe(II)). В последние годы развиваются исследования биологической активности различных порфириновых соединений [2].

Все порфирины — органические полупроводники, обладающие сильным поглощением в ультрафиолетовой и видимой областях и сильной флуоресценцией, что позволяет использовать их как перспективный материал для различных оптоэлектронных устройств. В настоящее время на основе металлопорфиринов создаются органи-

ческие светоизлучающие диоды и дисплеи (OLED) [6], солнечные элементы [7,8], молекулярные термометры [9] и другие устройства электроники [1,3,4]. Порфирины активно используются в системах искусственного фотосинтеза (благодаря быстрому разделению зарядов при поглощении света), для фотокатализа [10], а также как сенситизаторы для наноструктурированных фотоэлементов на основе диоксида титана с кпд 12% [11]. Порфирины, содержащие Fe, Co, Mn, могут проявлять интересные магнитные свойства [12].

Простые методы изготовления твердофазных молекулярных структур на различных подложках, не требующие высокого вакуума и температур, а также низкая стоимость материалов позволяют создавать большое количество структур и управляемо менять их параметры. При взаимодействии с фуллереном C<sub>60</sub> порфирины могут образовывать как ковалентно связанные супрамолекулярные структуры, так и молекулярные и донорно-акцепторные комплексы. Оптические свойства молекулярных комплексов на основе порфиринов достаточно активно изучают в растворах [13], однако перспективы применения в электронике имеют твердотельные структуры [14,15].

В данной работе представлены результаты исследований физических и оптических свойств тонких пленок на основе MeTPP (Me = Cu, Zn) с фуллереном C<sub>60</sub>. Исследована возможность образования нековалентно связанных молекулярных комплексов, состоящих из фуллерена в роли донора и различных металлопорфиринов, играющих роль акцептора, а также возможность переноса заряда между компонентами комплекса, электронная структура и оптические свойства полученных образцов.

## 2. Методы получения и исследования образцов

Шихта для напыления представляла собой смесь в различных молярных соотношениях (от 1:1 до 1:4) MeTPP (Me = Zn, Cu) (Sigma-Aldrich 99% low chlorin) и C<sub>60</sub> (Sigma-Aldrich 99.5%). Образцы, содержащие композиционную смесь MeTPP и фуллерена в различных соотношениях, были получены методом вакуумного напыления (модифицированной горячей стенки [14]) в квазиравновесных условиях. Давление остаточных газов составляло 10<sup>-6</sup> Торр. В качестве подложки использовался кремний с ориентацией (111). Испарение порфириносодержащей шихты проводилось при температурах 573–623 К, при этом для достижения минимального пересыщения пара температура подложки поддерживалась на уровне ~ 4/5 от температуры испарителя. Температура кварцевой горячей стенки поддерживалась на уровне температуры испарителя для предотвращения конденсации шихты на стенке. Расстояние между испарителем и подложкой составляло несколько сантиметров, при этом площадь испарителя составляла 30 см<sup>2</sup>. В таких условиях пленки конденсата растут в условиях интенсивного обменного взаимодействия с газодинамическим потоком пара, что приводит к образованию более совершенной кристаллической структуры по сравнению с методом испарения из открытого источника. Поскольку энергия адгезии компонент к подложке может быть различна, а давление насыщенных паров металлопорфиринов при данных температурах испарения значительно выше, чем порфиринов, состав конденсата при вакуумном напылении может отличаться от состава шихты. Однако в связи с наличием квазизамкнутого объема, в котором находятся пары, в нашем методе состав тонких пленок должен быть приближен к составу шихты. Скорость роста пленок составляла 2–5 нм/с. Отметим, что при данном давлении остаточных газов скорость образования монослоя остаточных газов (в основном водяного пара) составляет ~ 5 с при коэффициенте адсорбции 0.5. Вследствие высоких температур конденсации в процессе роста тонкая пленка практически не содержит остаточных газов. Непосредственно после напыления пленки отжигались в вакууме при температуре 423 К в течение 20 мин для дегазации.

Исследуемые образцы имели толщину 200–300 нм в случае чистых порфиринов CuTPP, ZnTPP и 300–600 нм в случае смеси компонентов металлопорфиринов и фуллерена C<sub>60</sub>. Соотношение компонент в исходной шихте для различных серий образцов менялось от 1:1 до 1:4. В табл. 1 приведены данные сравнения состава исходной закладки и результат спектрального анализа тонких пленок CuTPP и CuTPP–C<sub>60</sub> для максимального содержания фуллерена.

Отношение массового содержания углерода и меди в пленках, полученных из смеси фуллерена и тетрафенилпорфирина меди, примерно соответствует расчетному,

**Таблица 1.** Сравнительные данные по составу тонких пленок CuTPP–C<sub>60</sub> и CuTPP: массовое отношение компонент [C]/[Cu]

Способ определения	CuTPP–C <sub>60</sub> 1:4	CuTPP
Расчет по закладке в испаритель	53.3	8.3
Результат рентгеноспектрального анализа для тонких пленок	59.9	9.3

что свидетельствует о практически полном переносе состава шихты на подложку в квазиравновесных условиях. Экспериментальное увеличение содержания углерода в пленках по сравнению с исходной шихтой на ~ 10% наблюдается как для композитных пленок, так и для чистого материала CuTPP и может объясняться элементной чувствительностью метода рентгеноспектрального анализа.

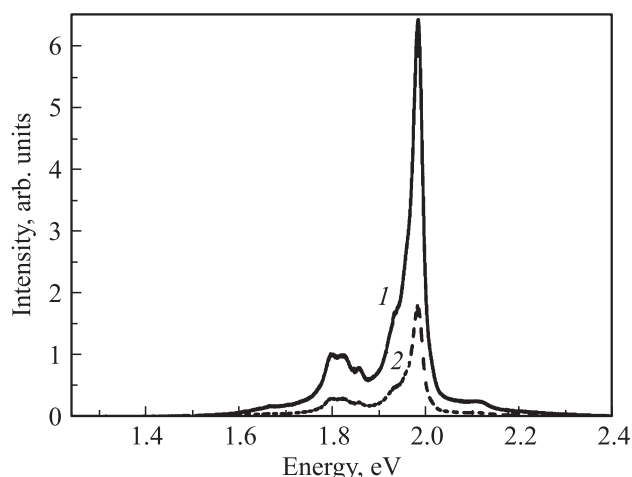
Для контроля однородности пленок, исследования структуры пленок, морфологии поверхности и их состава использовался растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6390 с энергодисперсионной приставкой „Oxford INCA Energy“.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были получены с помощью автоматизированной установки на базе спектрометра Horiba Jobin Yvon, в состав которого входят: монохроматор FHR 640 с дифракционной решеткой 1200 шт/мм и детектор Symphony II 1024\*256 Cryogenic Open-Electrode CCD. Возбуждение ФЛ осуществлялось с помощью непрерывного полупроводникового лазера, мощностью 50 мВт, с длиной волны излучения 408 нм, что обеспечивало возбуждение в полосу Core обоих металлопорфиринов. Во избежание попадания в монохроматор рассеянного излучения лазера перед щелью монохроматора устанавливался фильтр ЖС-12.

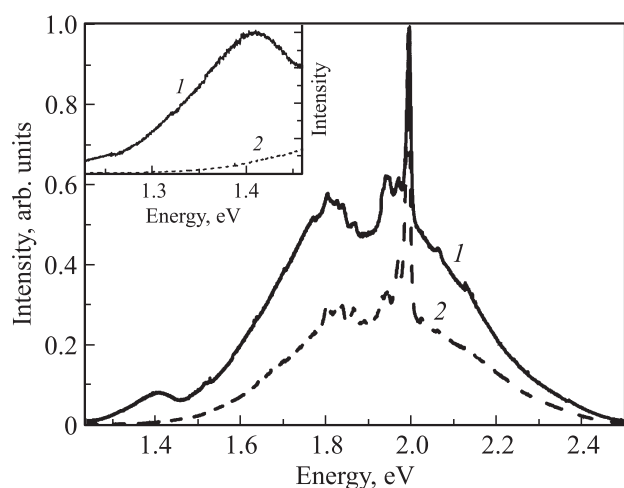
## 3. Экспериментальные результаты

Для всех типов пленок были измерены спектры фотолюминесценции. На рис. 1 представлены спектры ФЛ образцов ZnTPP и ZnTPP–C<sub>60</sub>, измеренные при комнатной температуре. Спектр излучения чистого тетрафенилпорфирина цинка в основном соответствует литературным данным [16] и состоит из двух пиков, которые трактуются как электронный переход  $S_1 \rightarrow S_0 + hv_f$  с энергией 1.99 эВ с колебательными подуровнями, где  $S_1$  — первое возбужденное синглетное состояние,  $S_0$  — основное синглетное состояние  $hv_f$  — энергия фононов. Наблюдавшаяся в некоторых работах коротковолновая полоса излучения с энергией 2.8 эВ, связываемая с переходами  $S_2 \rightarrow S_0$  ( $S_2$  — второе возбужденное синглетное состояние) [17], в наших экспериментальных результатах не отмечалась ввиду близости к энергии возбуждения.

При добавлении фуллерена в состав пленок вид спектра и положение полос существенно не изменяется, т. е.



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции при 300 К образца чистого ZnTPP (1) и с добавлением четырех частей  $C_{60}$  (2).



**Рис. 2.** Спектры фотолюминесценции при 77 К образца чистого ZnTPP (2) и с добавлением четырех частей  $C_{60}$  (1). На вставке — участок дополнительной фотолюминесценции 1.24–1.46 эВ.

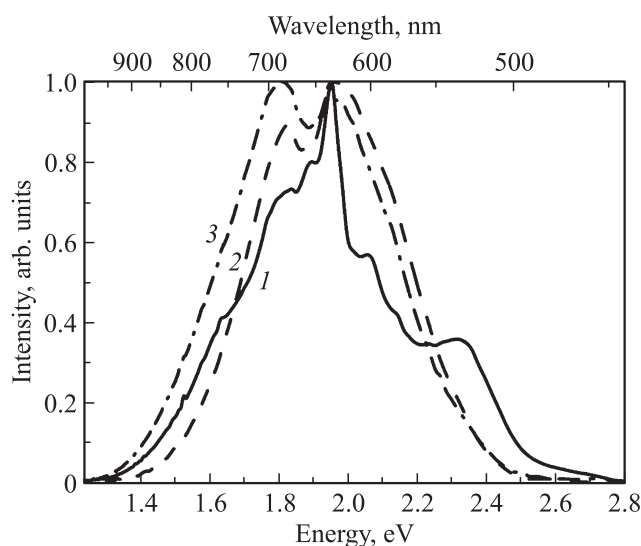
излучающим компонентом остается ZnTPP. При этом интенсивность ФЛ пленок комплекса в сравнении с чистым ZnTPP снижается более чем в 3 раза. Поскольку фуллерен является сильным молекулярным акцептором, при возбуждении фуллерен-порфиринового молекулярного комплекса происходит быстрый фотоиндуцированный перенос заряда на фуллерен, что приводит к гашению люминесценции порфирина. Ранее явление гашения ФЛ ZnTPP наблюдалось в растворах  $C_{60}$ –ZnTPP в толуоле [18], при этом даже при соотношении мольной концентрации  $C_{60}$  по отношению к концентрации ZnTPP 2000:1 отмечалось падение интенсивности излучения перехода  $S_1$ – $S_0$  всего в 2 раза.

Более точную информацию об изменении электронной структуры металлопорфирина и молекулярного комплекса можно получить из анализа спектров фотолюминесценции, полученных при 77 К (см. рис. 2).

В низкотемпературном спектре положение основных пиков при изменении температуры не изменяется. Отмечено увеличение интенсивности длинноволновой части пика, соответствующего переходу  $S_1$ – $S_0$  с энергией 1.81 эВ, по отношению к коротковолновому с энергией 1.99 эВ, при этом разница энергий пика и колебательного повторения в 120–180 мэВ соответствует области основных колебательных мод порфирина [19]. Относительно слабое излучение фуллерена, соответствующее переходу  $T_1$ – $S_0$  ( $T_1$  — первое возбужденное триплетное состояние), которое должно находиться в области 1.8–1.7 эВ, совпадает с областью более сильной флуоресценции ZnTPP и не может быть однозначно выделено из спектральной зависимости.

Наиболее важным, впервые полученным для твердотельных комплексов результатом является проявление дополнительного пика излучения с энергией 1.4 эВ. Появление нового электронного длинноволнового перехода может быть связано с формированием молекулярного комплекса, в котором существенно уменьшается величина зазора HOMO–LUMO (между верхней занятой и нижней свободной орбиталью). Ранее нами было отмечено появление дополнительной полосы длинноволнового поглощения с энергиями  $\sim$  (1.5–1.4) эВ в аналогичных композитных образцах [20]. Как будет показано далее, результаты квантово-химических расчетов дают для молекулярного комплекса  $C_{60}$ –ZnTPP величину энергетического зазора 1.8 эВ, а первые возбужденные синглетные и триплетные состояния должны лежать ниже этой величины.

Спектры ФЛ образцов тонких пленок CuTPP и CuTPP– $C_{60}$  с различным содержанием фуллерена, измеренные при температуре 77 К, представлены на рис. 3. Интенсивность фотолюминесценции тонких пленок CuTPP существенно слабее, чем ZnTPP. Известно,

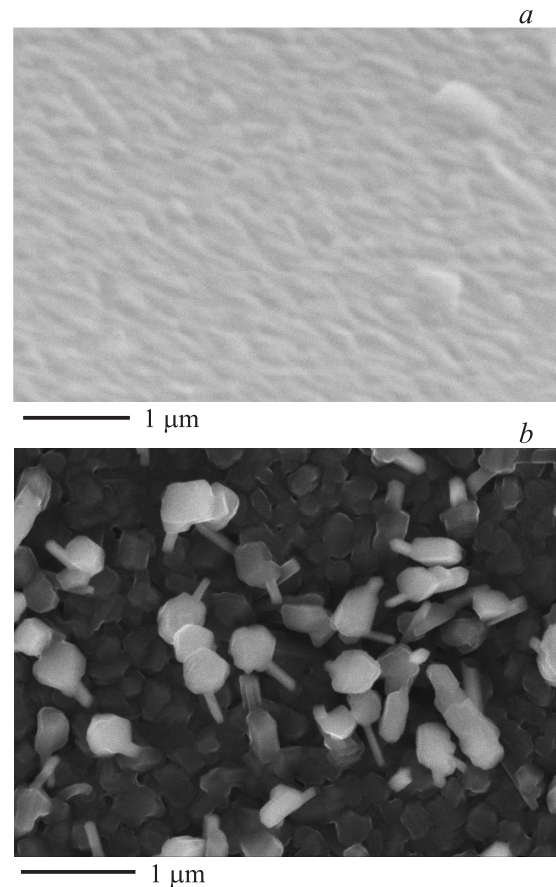


**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции тонких пленок CuTPP (1), CuTPP– $C_{60}$  с содержанием фуллерена 25% (2), CuTPP– $C_{60}$  с содержанием фуллерена 50% (3).

что металлопорфирины, содержащие диамагнитные ионы с закрытой электронной оболочкой (в нашем случае  $Zn(II)$ ) проявляют сильную люминесценцию, в то время как парамагнитные центры с открытой электронной оболочкой, такие как  $Cu(II)$ , люминесцируют очень слабо [21]. Это связано с существованием в  $CuTPP$  триплетных и мультиплетных состояний, в которых смешиваются спиновая мультиплетность парамагнитных ионов, находящихся в центре порфиринового кольца [22] (в нашем случае  $Cu\ 3d_9$  со спином  $1/2$ ), и собственно порфиринового макроцикла. При этом основное состояние обозначается как  $^2S_0$ , где 2 описывает общее спиновое состояние (дублет со спином  $1/2$ ), а  $S_0$  относится к порфириновому кольцу. Ранние работы [23] показывали, что люминесценция растворов  $CuTPP$  связана с фосфоресценцией из трип-дублетных и трип-квартетных состояний, т.е. с переходами  $^2T_1-^2S_0$  и  $^4T_1-^2S_0$ . Возможные излучательные сценарии осложняются вероятными переходами между  $d$ -уровнями меди ( $d-d^*$ ). В целом описанная люминесценция в растворах  $CuTPP$  представляет собой широкую полосу с максимумом на длине волны  $\sim (780-800)$  нм [21]. Измеренные нами спектральные зависимости ФЛ  $CuTPP$  отличаются от этих данных и в общих чертах совпадают с данными работы [9], в которой измеренный спектр излучения  $CuTPP$  имел два максимума, при длинах волн 650 и 730 нм, и широкую слабую полосу излучения в области 800 нм, соответствующую указанной выше фосфоресценции  $^4T_1-^2S_0$ . Измеренный нами спектр излучения тонких пленок чистого  $CuTPP$  состоит из широкой полосы в области от 600 до 750 нм с максимумом при 640 нм, что соответствует энергии излучения 1.94 эВ. В соответствии со схемой энергетических уровней порфирина меди  $CuTPP$ , предложенной в [23], такие коротковолновые излучательные переходы возможны между состояниями  $^2CT_2-^2S_0$ , где  $^2CT_2$  — обозначение дублетного второго возбужденного состояния с переносом заряда.

Исследование тонких пленок, полученных из смеси  $C_{60}$  и  $CuTPP$  с различным содержанием  $C_{60}$ , показало, что при увеличении содержания  $C_{60}$  в пленке возрастает относительная интенсивность полосы излучения в длинноволновой части спектра. При этом не обнаружено появления дополнительной полосы излучения с энергией перехода меньше энергии излучательных переходов компонент системы. Такой характер спектральной зависимости может быть связан с тем, что в данном случае в пленках не образуется молекулярного комплекса фуллерен–металлопорфирин, а конденсат представляет собой двухфазную систему. Тогда спектральные зависимости люминесценции могут представлять собой суммарный вклад люминесценции (флюоресценции и фосфоресценции) мозаичной пленки.

Структура и состав тонких пленок исследовались в разных точках поверхности. Было показано, что образцы, как  $ZnTPP$ , так и  $ZnTPP-C_{60}$ , представляют собой однородную сплошную пленку и имеют структуру с размерами кристаллитов в латеральной плоскости  $\sim 1$  мкм,



**Рис. 4.** Результаты растровой электронной микроскопии: морфология поверхности тонких пленок  $ZnTPP-C_{60}$  (a) и  $CuTPP-C_{60}$  (b).

т.е. при конденсации образуют молекулярные комплексы без формирования отдельных фаз (см. рис. 4, a). В то же время пленки  $CuTPP$  при конденсации в тех же условиях представляют собой наноструктуру, состоящую из случайно расположенных нанопроволок толщиной 20–30 нм. Образцы  $CuTPP-C_{60}$ , имеющие в составе фуллерен, имеют две фазы: наностержни  $CuTPP$  (диаметром 20 нм, длиной 1–2 мкм) и кубические кристаллиты  $C_{60}$  (размером  $\sim 100$  нм) (см. рис. 4, b). Отмечено, что в данной системе при совместной конденсации кристаллиты  $C_{60}$  растут на вершинах порфириновых наностержней, которые играют для них роль зародышей. Ранее в статьях [24,25] были описаны явления самоорганизации чистых порфиринов и образование организованных структур (нанопроволок) [26]. Такие процессы самым существенным образом зависят от условий роста конденсата, т.е. от способа испарения и типа подложки. Например, в работе [27] для метода термического испарения из открытого источника (неравновесного) структура пленок  $CuTPP$  является нанокристаллической, неупорядоченной, с размерами кристаллитов  $\sim 60$  нм. Образование нанопроволок же отмечается при испарении из ячейки Кнудсена на ориентирующие

Таблица 2. Результаты квантово-химических расчетов компонент и комплексов

Вещество →	CuTPP	ZnTPP	CuTPP–C <sub>60</sub>	ZnTPP–C <sub>60</sub>	C <sub>60</sub>
Симметрия →	C <sub>2v</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>2v</sub>	C <sub>2v</sub>	I <sub>h</sub>
Спиновая мультиплетность 2S + 1	2	0	2	0	0
Атомная спиновая плотность Cu по Малликену 2S <sub>z</sub> (Cu)	0.655	–	0.657	–	–
Порядок атомных связей по Майеру	0.595, 0.595	0.597, 0.597	0.587, 0.584, 0.035	0.580, 0.582, 0.049	–
Me–N1, Me–N2, Me–C(6–6)					
Суммарный заряд C <sub>60</sub> по Малликену	–	–	0.0185	0.0298	0.0
Энергия связи E <sub>form</sub> , эВ	–	–	0.169	0.191	–
Энергия НОМО–LUMO, эВ	2.903	2.846	1.938	1.798	2.752
Расстояние между Cu (Zn) и ребром C <sub>60</sub> (6–6), Å	–	–	3.090	2.947	–

подложки — органический субстрат, гидрофталат калия КАР (010) [24] и на слюде [26]. На неориентирующей кремниевой подложке самоорганизации порфиринов в анизотропные наноструктуры ранее не отмечалось.

Для полученных нами образцов композитов CuTPP–C<sub>60</sub> наблюдается наличие разделения фаз и образование массива из наногетеропереходов соответствующего состава. Причиной этому может служить разница в температурах сублимации, при которой сначала происходит возгонка и последующая кристаллизация CuTPP, потом C<sub>60</sub>. Энергия образования критических зародышей на поверхности кремния может быть существенно выше, чем на кристаллитах порфирина, в этом случае будет наблюдаться рост второй фазы, т.е. фуллерена, только на поверхности порфириновых нанонитей.

Для объяснения результатов были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности для молекулярных комплексов, образующихся в данных структурах. Квантово-механические расчеты выполнены для свободных молекул C<sub>60</sub>, MeTPP и комплексов MeTPP–C<sub>60</sub>. Решение электронной задачи и оптимизация геометрии выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [28–31], с использованием спин-неограниченного метода MO LCAO SCF из пакета квантово-химических программ GAUSSIAN 03 [32]. Расчеты спектра электронных возбуждений (экситонного спектра) выполнены в рамках метода зависящей от времени теории функционала плотности (TDDFT). Для всех атомов использовались базисные наборы гауссовых функций 6-31G (2df, 2pd) с поляризуемыми *d*- и *f*-функциями.

Были рассчитаны оптимальная геометрия молекул и комплексов, энергии уровней НОМО и LUMO для компонент и молекулярного комплекса, энергия связи комплекса и другие параметры. Оптимальная геометрия комплекса ZnTPP–C<sub>60</sub> (химическая формула ZnN<sub>4</sub>C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>–C<sub>60</sub>) представлена на рис. 5. На рисунке показано распределение зарядов между атомами молекул, входящих в комплекс. Общего переноса заряда не происходит. При образовании комплекса молекула C<sub>60</sub> поляризуется, при этом заряды образуются только вблизи ZnTPP.

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Основное состояние CuTPP и ZnTPP имеет симметрию C<sub>2v</sub> с полярной осью 2-го порядка и двумя плоскостями симметрии, содержащими эту ось. Соответственно имеются четыре атома азота вокруг атома меди (цинка), образующие тетраэдр с симметрией C<sub>2v</sub>. Эта симметрия сохраняется для комплекса, если одно из ребер 6–6 в C<sub>60</sub> поместить в плоскость 2-го порядка. Результаты для этого случая представлены в табл. 2. Другая конфигурация комплекса, когда в C<sub>60</sub> ребро 6–6 заменяется на одно из ребер 5–6, а симметрия комплекса понижается до C<sub>s</sub>, имеет немного более высокую энергию и не является основной. Энергия формирования комплекса E<sub>form</sub> рассчитывается по формуле

$$E_{\text{form}} = E_{\text{tot}}(\text{C}_{60}) + E_{\text{tot}}(\text{MeTPP}) - E_{\text{tot}}(\text{MeTPP}-\text{C}_{60})$$

как разность между суммарной общей энергией компонент комплекса и общей энергией комплекса. Энер-

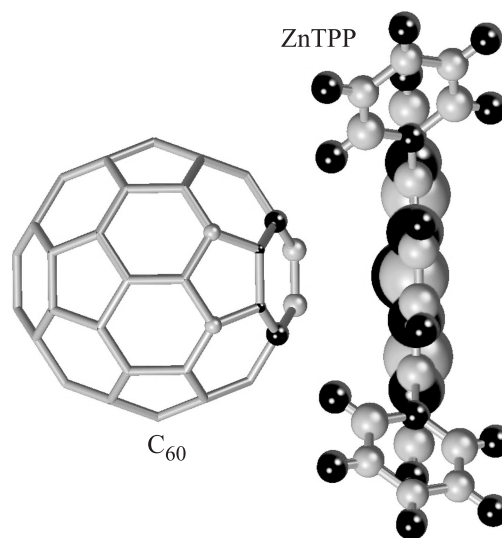


Рис. 5. Оптимизированная геометрия комплекса ZnTPP–C<sub>60</sub> и распределение зарядов в комплексе. Светлые сферы соответствуют атомам, имеющим отрицательный заряд, темные — положительный. Величина заряда атомов пропорциональна радиусу соответствующих сфер.

гия связи составляет небольшую величину,  $\sim 0.2$  эВ, и несколько больше для пары ZnTPP–C<sub>60</sub>. Равновесное расстояние между компонентами в комплексах  $\sim 3$  Å, перенос заряда между компонентами в стационарном состоянии близок к нулю. Порядок атомной связи по Майеру (Me–N1, Me–N2 описывают связи между центральным атомом металла и атомами азота в порфириновом макроцикле) показывает, что при образовании комплекса эта связь несколько ослабевает и становится неэквивалентной. При этом появляется слабая связь между атомами металла и ребром 6–6 фуллерена Me–C(6–6), которая имеет величину  $\sim 0.04$ , что характерно для ван-дер-ваальсовых связей. В целом расчеты показывают, что оба металлопорфирина образуют слабо связанные ван-дер-ваальсовы комплексы с фуллереном.

#### 4. Заключение

Исследованы спектральные зависимости фотолуминесценции тонких пленок как чистых металлопорфиринов ZnTPP и CuTPP, так и пленок, полученных из смешанной шихты с фуллереном C<sub>60</sub> в различных пропорциях. Для композитных пленок ZnTPP–C<sub>60</sub> впервые обнаружена длинноволновая полоса люминесценции в области 1.4 эВ, что свидетельствует о формировании молекулярного комплекса. Спектры фотолуминесценции пленок CuTPP–C<sub>60</sub> не имеют длинноволновых дополнительных полос и объясняются суммарным вкладом компонент. Показано, что при конденсации в квазиравновесных условиях самоорганизация CuTPP приводит к образованию нанопроволок толщиной 20–30 нм и длиной до 5 мкм, в то время как для ZnTPP образование таких наноструктур не отмечено. При конденсации из смеси CuTPP–C<sub>60</sub> образуются наноструктуры, в которых кристаллиты фуллерена нарастают на наностержни металлопорфирина, образуя двухфазную систему со своеобразными наногетеропереходами. В случае системы ZnTPP–C<sub>60</sub> при конденсации формируется однородная пленка молекулярного комплекса без включений отдельных фаз. Различные типы структур конденсатов могут объяснить различный вид спектральных характеристик фотолуминесценции.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание).

#### Список литературы

- [1] Y. Matsuo, M. Higuchi, Y. Negishi, M. Yoshizawa, T. Uemura, H. Takaya, S. Yoshimoto. *Metal-molecular Assembly for Functional Materials* (Springer, USA, 2013).
- [2] B. Cunderlikova, V. Vasovich, L.L. Randeberg, E. Christensen, T. Warloe, J. M. Nesland. Q. Peng. *BBA-Gen. Sub.*, **1840** (9), 2702 (2014).
- [3] G. Mele, C. Annese, L. D'Accolti, A. De Riccardis, C. Fusco, L. Palmisano, G. Vasapollo. *Molecules*, **20** (1), 396 (2014).
- [4] M.M. Yu, J. Li, W.J. Sun, M. Jiang, F.X.J. Zhang. *Mater. Sci.*, **49** (16), 5519 (2014).
- [5] P. Erwin, S.M. Conron, J.H. Golden, K. Allen, M.E. Thompson. *Chem. Mater.*, **27** (15), 5386 (2015).
- [6] M.E. Thompson, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, P.E. Burrows, S.R. Forrest. U.S. Patent No. 6.303.238 (Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, 2001).
- [7] A. Takshi, T. Tevi, F. Rahimi. *Proc. SPIE Optics + Photonics for Sustainable Energy* (San Diego, 2015) p. 95620G.
- [8] C. Trinh, M.T. Whited, A. Steiner, C.J. Tassone, M.F. Toney, M.E. Thompson. *Chem. Mater.*, **24** (13), 2583 (2012).
- [9] N. Fujino, M. Ichikawa, T. Koyama, Y. Taniguchi. *Thin Sol. Films*, **518** (2), 563 (2009).
- [10] A. Fateeva, P.A. Chater, C.P. Ireland, A.A. Tahir, Y.Z. Khimyak, P.V. Wiper, M.J. Rosseinsky. *Angew. Chem.*, **124** (30), 7558 (2012).
- [11] S.A. Berhe, Z.B. Molinets, M.N. Frodeman, B. Miller, V.N. Nesterov, K.M. Haynes, W.J. Youngblood. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **19** (09), 1021 (2015).
- [12] E.B. Fleischer, J.M. Palmer, T.S. Srivastava, A.J. Chatterjee. *Amer. Chem. Soc.*, **93** (13), 3162 (1971).
- [13] S.K. Sugunan, B. Robotham, R.P. Sloan, J. Szmytkowski, K.P. Ghiggino, M.F. Paige, R.P. Steer. *J. Phys. Chem. A*, **115** (44), 12 217 (2011).
- [14] И.Б. Захарова, О.Е. Квятковский, Е.Г. Доненко, Ю.Ф. Бирюлин. *ФТТ*, **51** (9), 1860 (2009).
- [15] I. Fratoddi, C. Battocchio, R. D'Amato, G.P. Di Egidio, L. Ugo, G. Polzonetti, M.V. Russo. *Mater. Sci. Eng.*, **23** (6), 867 (2003).
- [16] P. Lopez-Cornejo, S.M. Costa. *Langmuir*, **14** (8), 2042 (1998).
- [17] J.A. O'Brien, S. Rallabandi, U. Tripathy, M.F. Paige, R.P. Steer. *Chem. Phys. Lett.*, **475** (4), 220 (2009).
- [18] S.K. Sugunan, B. Robotham, R.P. Sloan, J. Szmytkowski, K.P. Ghiggino, M.F. Paige, R.P. Steer. *J. Phys. Chem. A*, **115** (44), 12 217 (2011).
- [19] P. Şen, C. Hirel, C. Andraud, C. Aronica, Y. Bretonniere, A. Mohammed, H.H. Lee. *Materials*, **3** (8), 4446 (2010).
- [20] I.B. Zakharova, E.G. Donenko, Yu.F. Biryulin, L.V. Sharonova. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostr.* **16** (5–6), 424 (2008).
- [21] A. Harriman, R.J. Hosie. *J. Photochem.*, **15** (2), 163 (1981).
- [22] I. Fratoddi, C. Battocchio, R. D'Amato, G.P. Di Egidio, L. Ugo, G. Polzonetti, M.V. Russo. *Mater. Sci. Eng. C*, **23** (6), 867 (2003).
- [23] V. Rozenshtein, A. Berg, H. Levanon, U. Krueger, D. Stehlik, Y. Kandrashkin, A. Van Der Est. *Isr. J. Chem.*, **43** (3/4), 373 (2003).
- [24] M. Campione, G.C. Capitani, L. Raimondo, A. Sassella. *J. Phys. Chem. C*, **119** (32), 18 210 (2015).
- [25] M.M. El-Nahass, A.A.M. Farag, M. El-Metwally, F.S.H. Abu-Samaha, E. Elesh. *Synth. Met.*, **195**, 110 (2014).
- [26] J.P. Hill, Y. Xie, M. Akada, Y. Wakayama, L.K. Shrestha, Q. Ji, K. Ariga. *Langmuir*, **29** (24), 7291 (2013).
- [27] S.J. Lee, J.T. Hupp, S.B.T. Nguyen. *J. Amer. Chem. Soc.*, **130** (30), 9632 (2008).
- [28] V.A. Basiuk. *J. Phys. Chem. A*, **109** (16), 3704 (2005).
- [29] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 5648 (1993).
- [30] A.D. Becke. *Phys. Rev. A.*, **38** (6), 3098 (1988).
- [31] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B.*, **37**, 785 (1988).
- [32] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel и др. *Computer code GAUSSIAN 03, revision B.05* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoluminescence spectroscopy of thin films of CuTPP–C<sub>60</sub> and ZnTPP–C<sub>60</sub> molecular complexes

*M.A. Elistratova<sup>+,\*</sup>, I.B. Zakharova<sup>+</sup>, N.M. Romanov<sup>+,‡</sup>, V.Yu. Panevin<sup>+</sup>, O.E. Kvyatkovskii<sup>+,\*</sup>*

<sup>+</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

<sup>\*</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>‡</sup> Lappeenranta University of Technology,  
53850 Lappeenranta, Finland

**Abstract** In this work, we present results of the investigation of zinc and copper tetraphenylporphyrins thin composite films with various content of fullerene C<sub>60</sub>. Photoluminescence spectra were measured and composition analysis and surface morphology investigations by scanning electron microscopy were performed. The results revealed a difference in structure of the thin films with two types of metal (Zn, Cu) included in the complex of the porphyrin macrocycle. An additional long-wavelength photoluminescence band at 1.4 eV was observed for the first time, which confirmed formation of the ZnTPP–C<sub>60</sub> molecular complexes as a result of condensation from the gas-dynamic steam flow. For CuTPP thin films, self-organization into nanowires 20 nm in diameter and 5 μm in length was revealed, as well as formation of nanoheterojunctions upon addition of C<sub>60</sub>. Quantum-chemical calculations were performed by density functional theory to elucidate the experimental results.