

## Влияние условий кристаллизации на спектральные характеристики тонких пленок тетрафенилпорфирина

© М.А. Елистратова<sup>1</sup>, И.Б. Захарова<sup>2</sup>, Г.В. Ли<sup>1</sup>, Р.М. Дубровин<sup>1</sup>, О.М. Сресели<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 18 июля 2018 г. Принята к печати 27 июля 2018 г.)

Задачей данной работы являлось изучение процессов самоорганизации при конденсации пленок тетрафенилпорфирина  $H_2TPP$  в различных условиях. Были проведены экспериментальные исследования спектральных характеристик тонких пленок  $H_2TPP$ , полученных методом нанесения из раствора  $H_2TPP$  в толуоле или вакуумным напылением на разные подложки. Показано наличие изменений структуры образцов  $H_2TPP$  в зависимости от условий изготовления на различных подложках, что проявляется в изменениях (красном смещении) спектров фотолюминесценции и поглощения. Изменения вызваны разной степенью кристалличности в зависимости от однородности поверхности подложек и их температуры.

DOI: 10.21883/FTP.2019.01.46987.8961

### 1. Введение

Широко применяемые в органической оптоэлектронике порфирины — производные порфина  $C_{20}H_{14}N_4$ , т.е. молекулы, образованной четырьмя пиррольными кольцами, связанными между собой метинными мостиками. Макроциклическая структура с большой степенью  $\pi$ -сопряжения порфиринов обуславливает высокую степень поглощения света в ультрафиолетовой и видимой областях спектра и обеспечивает порфиринам и их производным донорные свойства, что используется при создании органических фотоприемников [1,2], а люминесцентные свойства используются для создания светодиодов [3]. Порфирины, полученные методом осаждения из растворов, проявляют способность к супрамолекулярной самоорганизации [4], которая может происходить за счет различных межмолекулярных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса,  $\pi$ - $\pi$ -стэкинг, водородная связь), а в конденсированном состоянии приводят к формированию молекулярных ансамблей или агрегатов. Их люминесцентные, фотохимические и физические свойства отличаются от свойств порфиринов в растворах, люминесцентные свойства которых широко изучались ранее. При вакуумных методах конденсации могут быть получены как аморфные, так и кристаллические структуры в зависимости от степени неравновесности условий получения пленок, что необходимо учитывать при разработке приборных структур.

В настоящее время существует несколько наиболее отработанных технологических подходов к созданию тонких пленок на основе порфирина. Органические тонкие пленки можно получать термическим испарением порфиринсодержащей шихты в вакууме из различных типов испарителей, центрофугированием, методом полионной сборки в растворе, применяя технологию Ленгмюра–Блоджетт, и т.д. [5]. В пленках порфиринов,

полученных методом Ленгмюра–Блоджетт, самоорганизация может приводить к появлению двумерных (2D) и трехмерных (3D) агрегатов [6]. В последние годы появились работы, изучающие влияние самоорганизации (агрегирования) как в пересыщенных растворах, так и в монослоях в твердотельной фазе, полученной методом вакуумной конденсации, на спектральные характеристики фотолюминесценции [7,8]. В настоящее время остаются практически не изученными процессы самоорганизации, влияние подложки и условий конденсации на структуру пленок, что и является задачей настоящей работы.

### 2. Методика

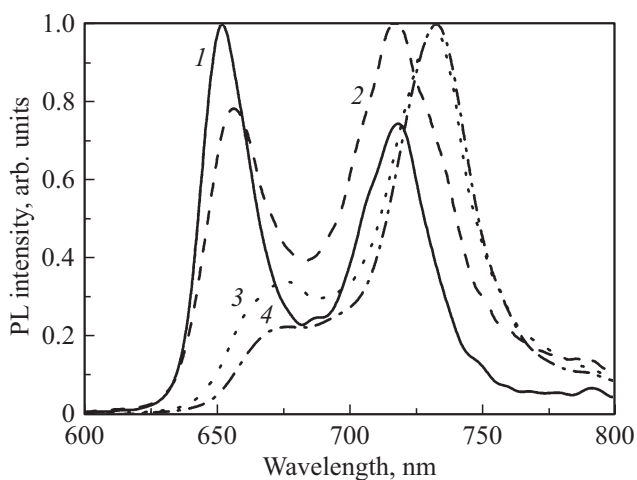
В качестве объекта исследований был выбран мелкокристаллический порошок  $H_2TPP$  (5,10,15,20-Тетрафенилпорфирин, Sigma–Aldrich 99%). В качестве подложек использовались: кремний, пористый кремний с различным размером пор и свежий скол слюды-мусковита. Нанесение  $H_2TPP$  осуществлялось двумя методами: нанесением раствора и термическим напылением в вакууме. В первом случае наносился раствор в толуоле в концентрации, близкой к предельной растворимости. Термическое напыление проводилось при температурах 500–550 К в закрытом испарителе; при использовании закрытого типа испарителя подложка и шихта находятся в одной капсуле в условиях, близких к равновесным. Подложки пористого кремния (*por-Si*) были изготовлены стандартной электрохимической методикой из кремния типа КДБ с удельным сопротивлением 1–4 Ом·см, и 0.001–0.004 Ом·см, в результате чего были получены подложки (образцы) нанопористого и мезопористого кремния с размерами пор 3–5 и > 10 нм соответственно.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измерялись в импульсном режиме (длина волны возбуждающего излучения  $\lambda_{\text{ex}} = 337$  нм, длительность импульса 8 нс) с использованием монохроматора МДР-2, фотоумножителя ФЭУ-79 и стробоскопического преобразователя напряжения В9-5. Фотолюминесценция  $\text{H}_2\text{TRP}$  характеризуется малыми временами [9], поэтому регистрировалась только ФЛ в максимуме импульса возбуждения. Измерения проводились при комнатной температуре. Структура образцов контролировалась с помощью оптического микроскопа Nikon LV150. Спектры оптического поглощения были измерены на спектрофотометре Shimadzu UV 3600 Plus.

### 3. Результаты и обсуждение

При обоих способах получения пленок (из раствора и вакуумным методом) сравнение фотолюминесценции порфирина на нанопористом кремнии и промышленном полированном кремнии с неснятым слоем естественного оксида не выявило значительных различий. Предположительно это связано с малыми размерами пор и их частичным зарастанием при окислении. Такая подложка не обеспечивает проникновения раствора порфирина в поры пористого кремния, и при начальных условиях кристаллизации критических зародышей не имеет существенных отличий от монокристаллического кремния, поэтому в дальнейшем рассматриваются подложки только мезопористого кремния с крупными порами.

Экспериментальные результаты показали наличие существенных различий в фотолюминесценции образцов порфирина, полученных на разных подложках. На рис. 1 показаны спектры ФЛ образцов  $\text{H}_2\text{TRP}$ , полученных методом нанесения раствора на различные подложки, в сравнении с ФЛ исходного раствора с концентрацией



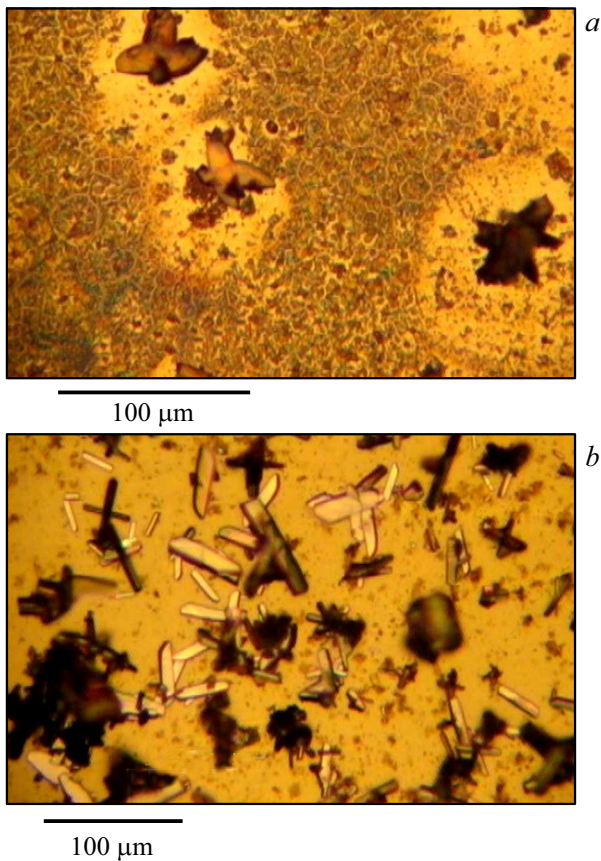
**Рис. 1.** Спектральные зависимости фотолюминесценции (PL) раствора  $\text{H}_2\text{TRP}$  (1) и образцов, полученных из раствора: 2 — на промышленном кремнии, 3 — на мезопористом кремнии, 4 — на слюде.

0.2 ммоль/л. В растворе с такой концентрацией реализуется случай слабого взаимодействия между молекулами и, в соответствии с литературными данными, спектр состоит из двух полос ФЛ с максимумами при 651 и 717 нм. На подложке Si в связи с образованием кристаллической структуры наблюдается небольшое смещение всего спектра ФЛ в длинноволновую область на 6–8 нм (спектр 2). Это так называемое „красное смещение“, которое объясняется уменьшением зазора НОМО–LUMO при переходе в кристаллическую фазу [10,11]. Существенные изменения спектральной зависимости ФЛ наблюдаются при конденсации пленок на ориентирующие подложки двух различных видов — подложка с искусственным микрорельефом (мезопористый кремний) и свежий скол слюды. Помимо большего „красного смещения“ (на 22–25 нм) в спектре наблюдается ярко выраженное относительное изменение интенсивности ФЛ в двух пиках различной природы.

Как известно, спектр возбужденных переходов порфирина состоит из электронных переходов (соответствует пик ФЛ при 650–670 нм) и электронно-колебательных (вибронных) (соответствует пик ФЛ при 710–730 нм) [12]. При переходе к твердой фазе взаимодействие между молекулами и интенсивность электронно-колебательных переходов (длинноволнового пика) усиливается. Усиление вибронной полосы может быть обусловлено понижением исходной симметрии молекул при образовании ковалентно-связанных молекулярных комплексов в кристалле (димеров) [13]. Выбранные подложки промышленного кремния имеют слой естественного оксида, что не способствует ориентированному росту кристаллов, поэтому в таких образцах получаются как аморфная, так и частично кристаллическая фазы (рис. 2, а), контролировать процесс кристаллизации на неориентирующих подложках можно, только изменяя скорость кристаллизации.

Подложки пористого кремния и слюды позволяют выращивать трехмерные кристаллические образования без аморфных включений большого размера, ~ 100 мкм (рис. 2, б), при прочих равных условиях. Плотная упаковка таких кристаллов и соответственно сильное взаимодействие приводят к тому, что длинноволновый пик становится основным. Это может быть связано с изменением распределения электронной плотности в конфигурационном пространстве при формировании кристаллов и соответствующим изменением вероятности электронных и электронно-колебательных переходов [12,13].

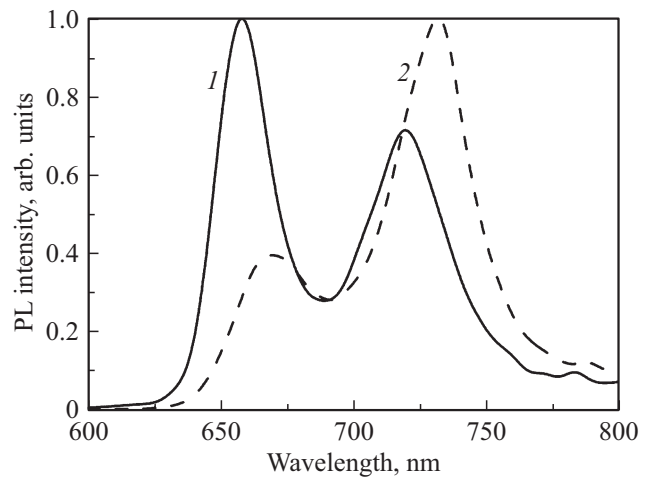
Известно, что температура подложки и скорость кристаллизации могут влиять на структуру получаемых образцов. На рис. 3 показано сравнение образцов на кремнии, полученных кристаллизацией из раствора на подложках при различных температурах, что обеспечивало разную скорость кристаллизации. Структура таких конденсатов либо полностью кристаллическая, либо частично аморфная. При этом кристаллически совершенному образцу, полученному с малой скоростью кристаллизации, соответствует вид спектральной



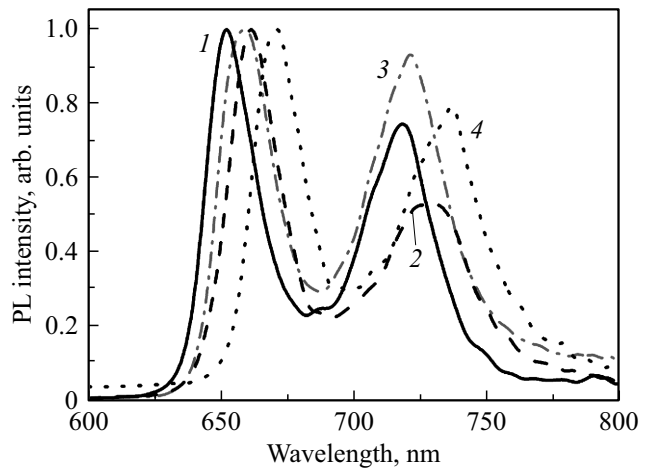
**Рис. 2.** Изображение поверхности, полученное в оптическом микроскопе, для образца на кремнии (*a*) и на пористом кремнии (*b*).

характеристики, похожий на спектр ФЛ, полученный на ориентирующей подложке.

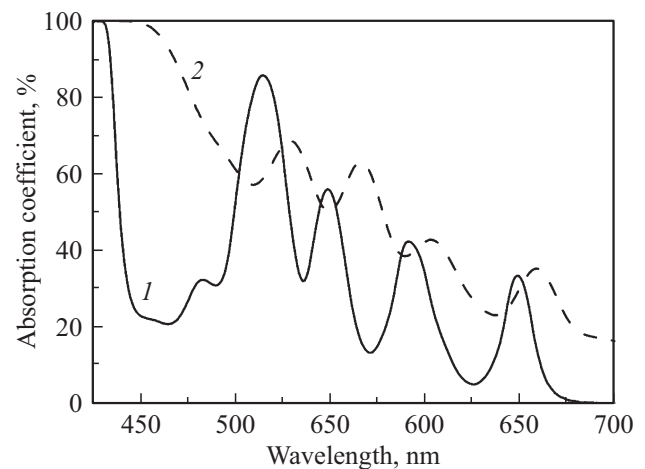
На рис. 4, показаны спектральные зависимости ФЛ пленок, полученных методом вакуумного напыления на различных подложках. Для них не наблюдается значительного снижения интенсивности коротковолнового пика (см. рис. 4). В данном случае напыление производилось на холодные подложки и не было получено кристаллической структуры без примеси аморфной, в отличие с образцом из раствора на пористом кремнии (см. рис. 1, спектры 3, 4, и рис. 2, *b*). Незначительные различия между спектрами образцов на Si и *por*-Si (см. рис. 4, спектры 3, 4) объясняются практически одинаковым количеством критических зародышей, образующихся при напылении на холодную подложку. При сублимации сухого вещества в процессе напыления не возникает капиллярных эффектов в порах пористого кремния и роста крупных кристаллов, как в случае нанесения раствора. Однако интенсивность длинноволнового пика в случае образца на пористом кремнии выше, что свидетельствует о наличии большего количества кристаллических образований. Для обоих способов получения образцов спектры, полученные на слюде, показывают сильное „красное смещение“. В слу-



**Рис. 3.** Спектральные зависимости фотолуминесценции образцов, полученных из раствора, при быстрой кристаллизации (1, частично аморфная структура), при медленной кристаллизации (2, кристаллическая структура).



**Рис. 4.** Спектральные зависимости фотолуминесценции образцов, полученных методом вакуумного напыления: 2 — на промышленном кремнии, 3 — на пористом кремнии, 4 — на слюде. Для сравнения приведен спектр раствора (1).



**Рис. 5.** Спектральные зависимости поглощения: 1 — раствор  $H_2TPP$ , 2 — пленка, полученная методом вакуумного напыления на слюде.

чае напыления длинноволновый пик образцов на *por*-Si и слюде интенсивнее, чем в других образцах. Данный факт объясняется ориентирующими свойствами подложек; даже при условиях, не способствующих росту идеальных кристаллов, наблюдается их большее количество, чем на других подложках. В подтверждение этого факта были проведены измерения спектров поглощения образца, напыленного на слюду, и раствора H<sub>2</sub>TPP в толуоле. Как и в случае ФЛ, наблюдается „красное смещение“ спектра на 20 нм (см. рис. 5).

#### 4. Заключение

Были проведены экспериментальные исследования структуры и спектральной зависимости ФЛ образцов H<sub>2</sub>TPP, полученных методом нанесения раствора в толуоле и вакуумным напылением на различные подложки.

Показано, что ориентирующие свойства подложки могут влиять на вид спектральной характеристики ФЛ полученных образцов. Подложки мезопористого кремния и слюды позволяют получить жидкостным методом кристаллически совершенную структуру H<sub>2</sub>TPP без примеси аморфной фазы, что проявляется в спектрах ФЛ. Различия спектров ФЛ объясняются изменением электронной структуры порфирина при переходе в твердотельную фазу. Для образцов на слюде в обоих методах получения характерно большее количество кристаллических образований, что проявляется в большем „красном смещении“ и большей интенсивности длинноволновой ФЛ в сравнении с образцами на других подложках.

#### Список литературы

- [1] A. Suzuki, K. Nishimura, T. Oku. *Electronics*, **3**(1), 112 (2014).
- [2] M.G. Walter, A.B. Rudine, C.C. Wamser. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **14**(9), 759 (2010).
- [3] A. Endo, M. Ogasawara, A. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi. *Adv. Mater.*, **21**(47), 4802 (2009).
- [4] J. Cai, H. Chen, J. Huang, J. Wang, D. Tian, H. Dong, L. Jiang. *Soft Matter*, **10**(15), 2612 (2014).
- [5] T. Vuorinen, K. Kaunisto, N.V. Tkachenko, A. Efimov, H. Lemmetyinen, A.S. Alekseev, H. Imahori. *Langmuir*, **21**(12), 5383 (2005).
- [6] L.A. Valkova, V.V. Erokhin, A.S. Glibin, O.I. Koifman. *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **15**, 1044 (2011).
- [7] C. Trinh, M.T. Whited, A. Steiner, C.J. Tassone, M.F. Toney, M.E. Thompson. *Chem. Mater.*, **24**(13), 2583 (2012).
- [8] X.L. Zhang, J.W. Jiang, Y.T. Liu, S.T. Lou, C.L. Gao, Q.Y. Jin. *Sci. Rep.*, **6**, 22756 (2016).
- [9] R.F. Khairutdinov, N. Serpone. *J. Phys. Chem. B*, **103**(5), 761 (1999).
- [10] V. Parkhutik, V. Chirvony, E. Matveyeva. *Biomol. Eng.*, **24**(1), 71 (2007).
- [11] И.Б. Захарова, М.А. Елистратова, Н.М. Романов, О.Е. Квятковский. *ФТП*, **52**(13), 1601 (2018).
- [12] Г.П. Гуринович, А.Н. Севченко, К.Н. Соловьев. *УФН*, **79**(2), 173 (1963).

- [13] Г.П. Гуринович, З.И. Зенькевич, Е.И. Сагун, А.М. Шумел. *Опт. и спектр.*, **56**(6), 1037 (1984).

*Редактор Л.В. Шаронова*

#### Influence of crystallization conditions on spectral characteristics of tetraphenylporphyrin thin films

*M.A. Elistratova<sup>1</sup>, I.B. Zakharova<sup>2</sup>, G.V. Li<sup>1</sup>, R.M. Dubrovin<sup>1</sup>, O.M. Sreseli<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,  
195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The goal of this work was studying processes of self-organization of evaporated H<sub>2</sub>TPP tetraphenylporphyrin films under various conditions. Experimental studies of the spectral characteristics of H<sub>2</sub>TPP thin films prepared by liquid method from toluene solution and by vacuum deposition on different substrates were carried out. Changes in the H<sub>2</sub>TPP structure, which are depending on preparation technique, are shown. This manifested in changes („red“ shift) of photoluminescence and absorption spectra. The changes are caused by a different degree of crystallinity, depending on the homogeneity of the surface of the substrates and their temperature.