

На правах рукописи



Елистратова Марина Анатольевна

**Оптические и электрические свойства структур
на основе тетрафенилпорфиринов**

Специальность 01.04.10 - Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт Петербург – 2020

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель:

Захарова Ирина Борисовна,
кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Каманина Наталия Владимировна
доктор физико-математических наук,
начальник сектора "Фотофизика сред с
нанообъектами"
АО "ГОИ им. С. И. Вавилова"

Кастро Арата Рене Алехандро
доктор физико-математических наук,
профессор кафедры физической электроники,
ФГБОУ ВО РГПУ им. А. И. Герцена.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования Санкт-Петербургский
государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Защита состоится 11 февраля 2021 года, в 14:00 часов на заседании диссертационного совета УР.01.04.10 федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» (195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, корпус 4, аудитория 305).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»: <https://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан

2020 года.

Ученый секретарь

диссертационного совета УР.01.04.10

кандидат физико-математических наук

Винниченко Максим Яковлевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Быстро развивающейся областью полупроводниковой наноэлектроники в последние годы является разработка органических функциональных материалов для создания различных оптоэлектронных приборов, в том числе светоизлучающих структур (OLED) и солнечных элементов [1], которые могли бы стать альтернативой кремниевым. Преимуществом органических материалов над кремнием является возможность создавать гибкие, легкие, прозрачные [2], но при этом эффективные и недорогие приборы. Среди прочих известных органических материалов широкое применение для этих целей нашли металлопорфирины и их молекулярные комплексы, обладающие способностью к самоорганизации. Самоорганизация является новым перспективным подходом к созданию наноструктур путем упорядочивания молекул за счет внутренних факторов, без внешнего специфического воздействия. Принципиальное отличие от традиционных методов состоит в том, что желаемая структура создается с нуля с минимально возможным размером, сопоставимым с размерами молекул (десятки ангстрем). В стандартных методах полупроводниковой технологии напротив, желаемая структура изготавливается из большего объема материала и требует проведения многих технологических этапов (травление, литография и др.), что значительно увеличивает размеры и стоимость готового изделия. Применение самоорганизации порфиринов позволяет получать материалы для органических светоизлучающих приборов [3], сенсоров, фотоэлементов [4], представляющих прикладной интерес в фотонике и оптоэлектронике. В последние годы появились работы, изучающие влияние самоорганизации (агрегирования) порфиринов на спектральные характеристики фотolumинесценции [5], как в пересыщенных растворах, так и в монослоях - в твердотельной фазе, полученной методом вакуумной конденсации [6]. Тем не менее, в настоящее время остаются практически не изученными причины появления самоорганизации, а также влияние подложки и условий конденсации на структуру пленок и их оптические свойства, что и является задачей настоящей работы.

В последние годы оптические и структурные свойства порфиринов изучались в основном в растворах, в то же время существует множество отработанных технологических методов для создания твердотельных пленок на основе порфиринов для промышленных применений. Среди таких методов можно выделить метод термического напыления в вакууме и метод полива из раствора. Однако оптические свойства твердотельных порфиринов и их связь с методами получения и структурой пленок остались вне поля зрения исследователей.

Особый интерес представляют молекулярные комплексы порфиринов с фуллереном C_{60} , который является сильным акцептором [7,8]. При взаимодействии порфирина и фуллерена

могут образовывать молекулярные комплексы уже в растворе, что значительно упрощает технологический процесс производства композитных структур.

Цель и задачи исследования

Целью работы являлось получение новых данных о свойствах наноструктур и тонких пленок на основе материалов из группы тетрафенилпорфиринов, а также композитов с фуллереном C_{60} ; обоснование связи между структурой порфириновых пленок и их оптическими свойствами, а также возможности управления этими свойствами посредством изменения технологических параметров роста; объяснение различия в способности к самоорганизации различных металлопорфиринов при помощи квантово-химических расчетов, изучение электрических характеристик тонких пленок.

Для реализации указанных целей были поставлены следующие **задачи**:

1. Изготовить серию образцов тонких пленок тетрафенилпорфиринов MeTPP (Me = H_2 , Co, Cu, Zn, комплекс Fe-Cl) методами термического вакуумного напыления и полива из раствора в толуоле с добавлением фуллерена C_{60} и без.
2. Исследовать состав, структуру и морфологию поверхности полученных тонких пленок методами растровой электронной, атомно-силовой, сканирующей туннельной и оптической микроскопии, рентгеновской дифрактометрии.
3. Исследовать спектральные зависимости фотолюминесценции и поглощения для тонких порфириновых пленок с различной структурой и композитов на основе тетрафенилпорфиринов.
4. Провести квантово-химические расчеты полной энергии, оптимизированной геометрии, электронной структуры молекулярных комплексов и агрегированных форм на основе различных тетрафенилпорфиринов, а также комплексов с фуллереном C_{60} .
5. Исследовать электрические характеристики тонких пленок методом импедансометрии.

Научная новизна

Впервые показано, что квазиравновесные методы получения тонких порфириновых пленок могут приводить к формированию линейных наноструктур (нитевидных нанокристаллов). Впервые экспериментально показано, с молекулярным разрешением, наличие самоорганизации тетрафенилпорфиринов в нанонити при вакуумной конденсации в квазиравновесных условиях. Впервые показано влияние структуры (кристалличности) пленок тетрафенилпорфиринов на их оптические свойства; выявлено смещение спектра фотолюминесценции в длинноволновую область при агрегации молекул порфирина и усилении

степени кристалличности полученных структур; показана зависимость формы спектра от структуры пленки. Впервые показано влияние подложки с искусственным микрорельефом (пористый кремний) на кристаллическую структуру пленки. Впервые дано теоретическое обоснование причинам появления самоорганизации при кристаллизации различных порфириновых структур с помощью квантово-химических расчетов оптимальной геометрии и электронной структуры агрегатов. При изучении композитов ZnTPP/C₆₀ впервые обнаружена дополнительная длинноволновая полоса фотолюминесценции композитной пленки, являющаяся доказательством формирования молекулярных комплексов ZnTPP/C₆₀ в результате конденсации в квазиравновесных условиях. Впервые исследованы электрические характеристики порфиринов в сильных электрических полях и определены параметры модели тока, ограниченного пространственным зарядом с ловушками.

Теоретическая значимость

Развиты теоретические представления о фундаментальных особенностях самоорганизации тетрафенилпорфиринов их комплексов; рассчитаны энергетические параметры упорядоченных порфириновых структур на основе проведенных квантово-химических расчётов, определены механизмы протекания тока в тетрафенилпорфириновых пленках в сильных электрических полях.

Практическая значимость

Разработаны квазиравновесные методы получения самоорганизованных тонких пленок на основе тетрафенилпорфирина. Сформулированы принципы управления ростом тетрафенилпорфириновых наноструктур на различных подложках. Показано, что управляемая самоорганизация тетрафенилпорфиринов позволяет создавать наноструктуры с желаемыми параметрами – размером, оптическими и фотоэлектрическими свойствами, молекулярные гетеропереходы, что делает эти материалы привлекательными для использования в создании органических оптоэлектронных приборов. Определены электрические характеристики пленок ZnTPP в сильных электрических полях в широком частотном диапазоне.

Объекты и метод исследования

Объектами исследования являлись тонкие пленки 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина, тетрафенилпорфиринов металлов (ZnTPP, CuTPP, CoTPP, FeClTPP), а также их комплексов с фуллереном C₆₀. Пленки были получены методом термического напыления в вакууме и методом полива из раствора. Полученные пленки исследовались методами оптической и растровой электронной микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии, видимой и ИК-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии, фотолюминесценции, импедансометрии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Уменьшение полной энергии при агрегации тетрафенилпорфириновых молекул приводит к самоорганизации в структуры разного типа для различных порфиринов. Малая (порядка 10 мэВ) разница в энергии связи основного и ближайших по энергии неосновных состояний тримера для H_2TPP позволяет управлять самоорганизацией структур путем изменения технологических параметров роста.

2. Форма и положение спектра фотолюминесценции тетрафенилпорфиринов зависит от структуры пленки: при агрегации и увеличении степени кристалличности пленки наблюдается красное смещение спектра до 20-30 нм по сравнению с раствором.

3. Тушение фотолюминесценции тетрафенилпорфиринов при добавлении фуллерена C_{60} обусловлено фотоиндуцированным переносом заряда с порфирина на фуллерен и последующей безызлучательной рекомбинацией; появление новой, длинноволновой полосы в спектрах композитных образцов связано с образованием молекулярных комплексов.

4. Проводимость пленок тетрафенилпорфиринов в сильных электрических полях обусловлена механизмом тока, ограниченного пространственным зарядом, с ловушками.

Достоверность

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается хорошей воспроизводимостью полученных экспериментальных результатов, использованием в эксперименте высокоточного современного измерительного оборудования и адекватных методик измерений, а также согласованностью экспериментальных результатов с результатами теоретических расчётов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на всероссийских и международных конференциях: Advanced Carbon NanoStructures, Россия, Санкт-Петербург (2015, 2017); Всероссийской молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике, Россия, Санкт-Петербург (2015, 2019); Недели науки СПбПУ: научно-практическая конференция с межд. участием (2015); Международной зимней школы по физике полупроводников, Россия, Санкт-Петербург (Зеленогорск) (2016); International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics, Финляндия, Иматра (2016); Всероссийской конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО 2016», Россия, Москва (2016); Научно-практической конференции «Наука настоящего и будущего», Россия, Санкт-Петербург (2019); Всероссийском научной форуме «Наука будущего – наука молодых», Россия, Сочи (2019).

Личный вклад

Все представленные в диссертационной работе результаты лично получены автором или с его непосредственным участием. Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных и сформулирована основная идея исследования, изготовлены образцы, проведены экспериментальные исследования, обработка результатов и подготовка материалов для публикации. Обсуждение результатов исследования, теоретических положений и выводом проводилась совместно с научным руководителем.

Благодарность

Автор благодарит профессора О. Е. Квятковского за помощь в проведении квантово-химических расчетов; Г. В. Ли и Н. М. Романова за содействие в получении результатов микроскопии поверхности полученных образцов и Р. М. Дубровина за помощь в измерении спектров оптического поглощения.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографии. В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации, во второй изложены методики экспериментов, в главах с третьей по шестую представлены экспериментальные и теоретические результаты и их обсуждение. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, в том числе 66 рисунков и 12 таблиц. Библиография содержит 121 источник на 10 страницах.

Содержание работы

Во **введении** представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, перечислены объекты и методы исследований, приведены положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора, обоснована достоверность результатов.

Первая глава диссертации содержит обзор литературы, посвященный оптическим, физико-химическим и электрическим свойствам тонких пленок на основе тетрафенилпорфиринов. Обосновано применение оптической спектроскопии в исследовании тетрафенилпорфиринов, и сформулированы особенности влияния атома металла на их оптические свойства. В конце главы из анализа литературы сделаны выводы, где отмечены нерешенные проблемы, связанные с исследованием оптических свойств тетрафенилпорфиринов в зависимости от агрегатного состояния и степени кристалличности. В особенности отмечается недостаток данных по связи самоорганизации с технологическими особенностями изготовления образцов (типы подложек, методы синтеза и пр.), а также связи структуры и типа кристалличности с оптическими и фотоэлектрическими свойствами порфириновых структур.

Отмечается недостаток данных по электрическим характеристикам тонких пленок. Обоснованы цели и задачи исследования.

Во **второй главе** описаны методики получения, а также экспериментального и теоретического исследования образцов. В качестве материалов для исследования были выбраны 5,10,15,20-тетрафенилпорфирин (H_2TPP) и его комплексы с металлами $MeTPP$, где $Me = Co, Cu, Zn$, координированные комплекс $Fe-Cl$. В композитах с тетрафенилпорфирином в качестве акцепторной компоненты использовался фуллерен C_{60} . Образцы для исследований были изготовлены методом полива из раствора в толуоле, а также методом термического напыления в вакууме на различные подложки (полированный кремний, пористый кремний, слюда, стекло, KBr , графит, золото) в квазиравновесных условиях (методом горячей стенки).

Для получения изображения поверхности образцов использовался растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6390 и оптический микроскоп Nikon LV150. Дополнительно для исследования морфологии был использован сканирующий туннельный микроскоп с электромагнитной системой подвода образца и вольфрамовым зондом. Для исследования степени кристалличности пленок использовался Дифрактометр Bruker X8 PROTEUM. Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Shimadzu UV 3600 Plus. Непрерывные спектры фотolumинесценции были получены с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора Horiba Jobin Yvon FHR 640 с дифракционной решеткой 1200 шт/мм и детектора Symphony II 1024×256 Cryogenic Open-Electrode CCD. Возбуждение ФЛ производилось с помощью непрерывного полупроводникового лазера, мощностью 50 мВт с длиной волны 408 нм.

Для исследования электрических характеристик методом импедансометрии в широком частотном диапазоне до 1 МГц использовался измеритель иммитанса E7-20.

Целью проведения квантово-химических расчетов являлось получение оптимальной геометрии, энергии формирования и электронной структуры упорядоченных структур димеров и тримеров из молекул порфиринов. Решение электронной задачи и оптимизация геометрии выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP [9-10], с использованием спин-неограниченного метода MO LCAO SCF из пакета квантово-химических программ GAUSSIAN 03. Для всех атомов использовались базисные наборы гауссовых функций 6-311G (2df,2pd) с поляризующими d и f функциями.

Третья глава содержит результаты исследования морфологии поверхности и состава пленок тетрафенилпорфиринов и композитных пленок, полученных как методом термического напыления, так и из раствора в толуоле. Было показано, что порфирины $CoTPP$, $CuTPP$, H_2TPP обладают способностью к линейной самоорганизации, которая проявляется в разрастании непланарных кристаллических структур (нанонитей, нановискеров или наностержней) при

кристаллизации независимо от метода получения образцов (рис. 1). Видно, что некоторые порфирины кристаллизуются в виде нанонитей (CuTPP, CoTPP, H₂TPP), а другие преимущественно в планарные структуры или пленки, независимо от метода получения (FeClTPP, ZnTPP).

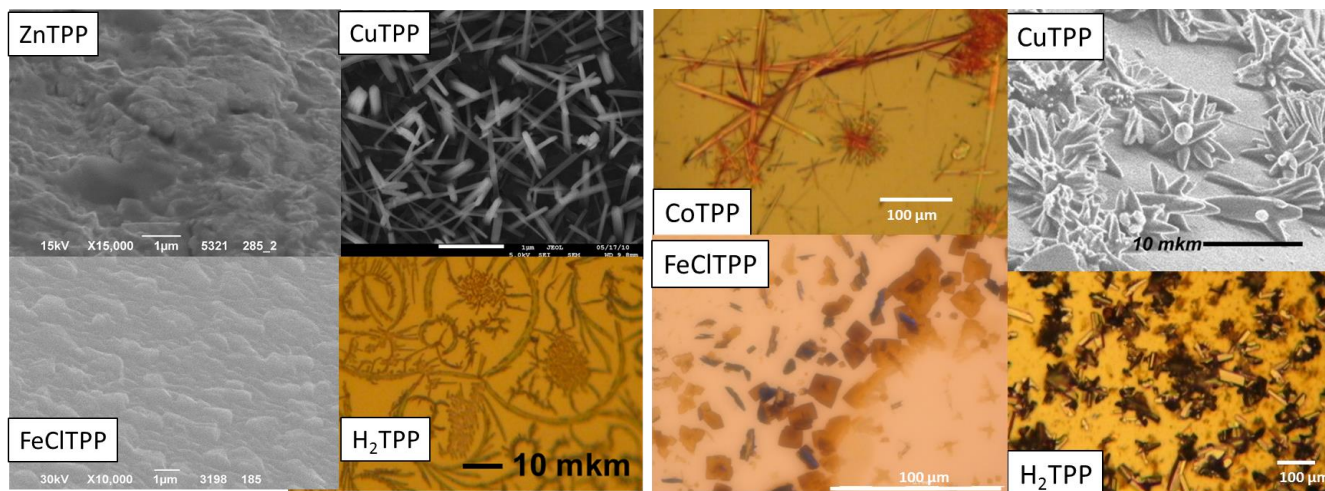


Рисунок 1. Изображения поверхностей образцов тетрафенилпорфиринов полученных методом термического напыления (слева) и методом полива из раствора в толуоле (справа) на подложки кремния.

Совместное напыление с фуллереном C₆₀ позволяет получать кристаллиты фуллерена на поверхности тетрафенилпорфирина, создавая так называемые объемные гетеропереходы (рис.2). Для безметалльного тетрафенилпорфирина показана возможность управления формой получаемых кристаллитов путем изменения технологических параметров и подложек. Для управления структурой конденсата было предложено использовать методы графоэпитаксии, т.е. применение подложек с искусственным микрорельефом (пористого кремния). Показано, что это позволяет получать микро- и нанокристаллы тетрафенилпорфиринов высокой степени кристалличности. В работе использовался пористый кремний (por-Si) разной степени пористости с различным размером рельефа поверхности. Мезопористый кремний (диаметр пор порядка 50 нм) позволяет получать кристаллиты, вытянутые в некотором направлении (нанонити) (рис. 3г). Нанопористый кремний, с меньшим диаметром пор (до 5 нм), оказывает на рост кристаллов порфирина меньшее влияние, кристаллиты не имеют тенденции к направленному росту в выбранном направлении. Порошок пористого кремния позволяет получать планарные кристаллиты с минимумом аморфной фазы при кристаллизации порфиринов из раствора. Исследования, проведенные методом рентгеновской диффрактометрии, показали высокую степень кристалличности образцов, полученных на ориентирующих подложках.

При исследовании методом сканирующей туннельной микроскопии высокого разрешения можно увидеть периодическую структуру, состоящую из слоев упорядоченных молекул H₂TPP, расположенных преимущественно с некоторым сдвигом друг относительно друга (рис. 4).

Расстояние между упорядоченными рядами молекул составляет около 2 нм. Таким образом, исследования методом сканирующей туннельной микроскопии с атомарным разрешением позволили определить расположение молекул и внутреннюю структуру нанонити H_2TPP . Этот результат хорошо согласуется с данными квантово-химических расчетов, приведенными в главе 5.

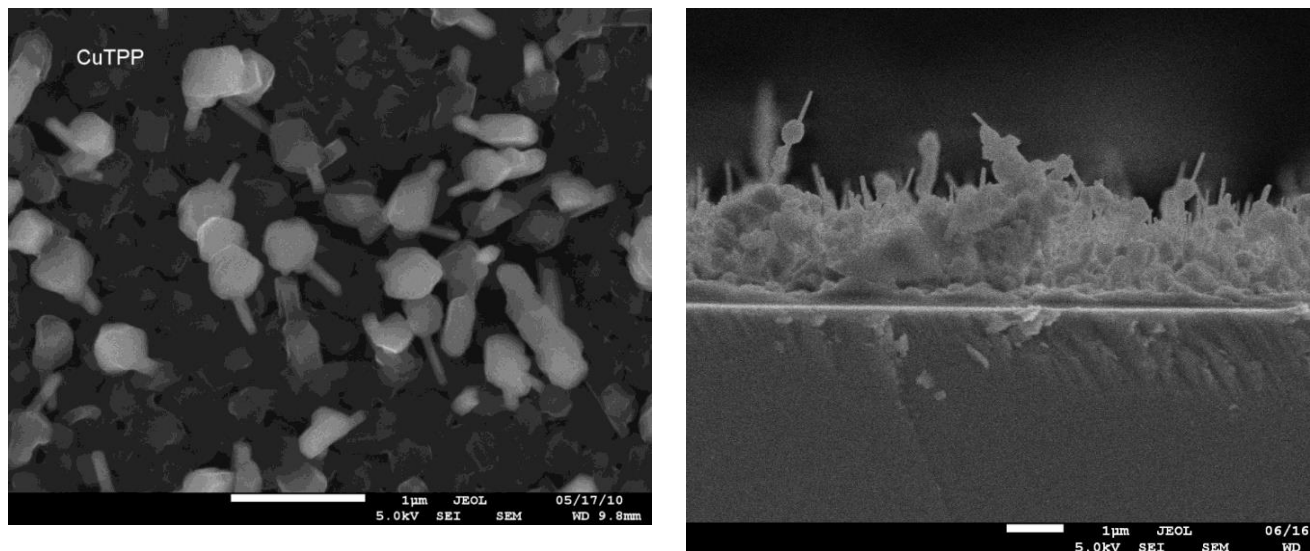


Рисунок 2. Снимки РЭМ композитной пленки CuTPP-C₆₀: слева вид сверху, справа – скол образца.

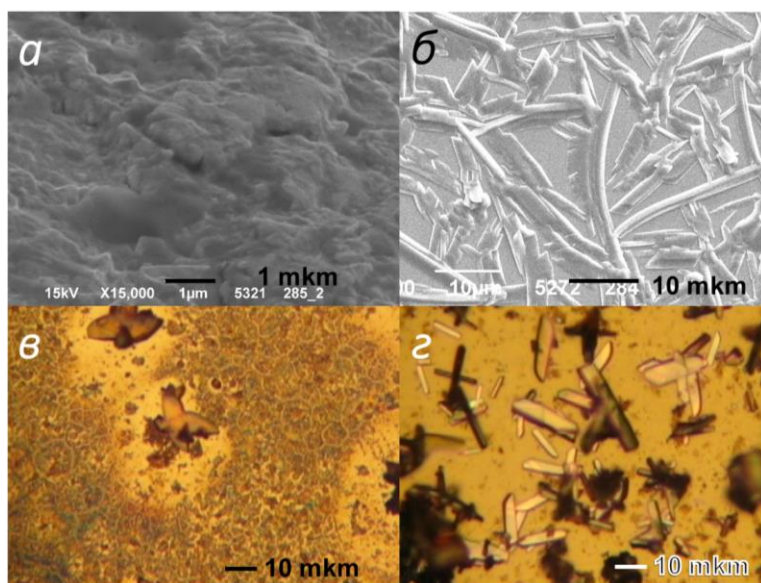


Рисунок 3. Образцы H_2TPP : а-полученный методом вакуумного напыления на золото (планарная поликристаллическая структура), б- полученный методом вакуумного напыления на графит (нанонити, лежащие в плоскости подложки), в-полученный методом полива на кремнии (аморфная структура), г- полученный методом полива на мезопористом кремнии (нанонити, растущие под углом к подложке).

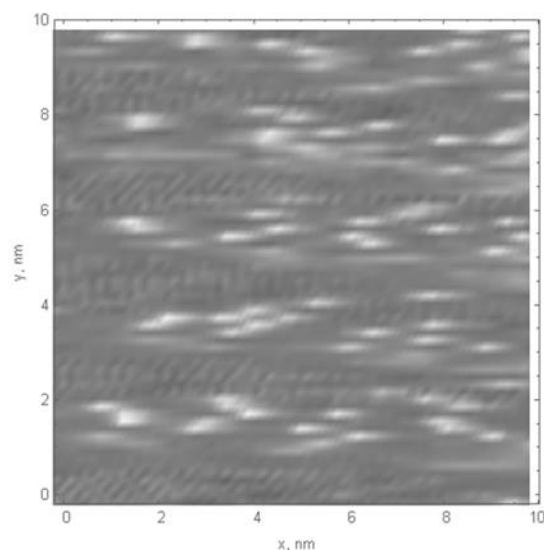


Рисунок. 4. Изображение СТМ поверхности слоя H_2TPP на графите с высоким разрешением (б).

Четвертая глава содержит результаты проведённого комплексного исследования оптических свойств тетрафенилпорфиринов. Обнаружено влияние структуры и агрегатного

состояния тетрафенилпорфиринов на их оптические свойства. Наблюдаются изменения спектров при переходе от раствора к твердым пленкам и от аморфных структур к кристаллическим (рис.5).

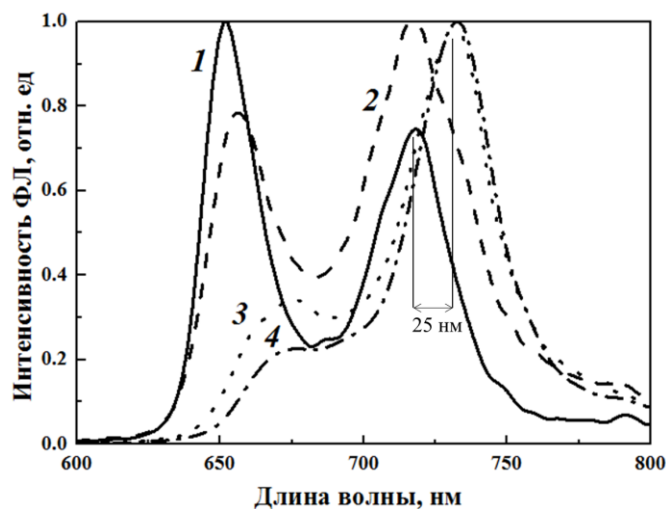


Рисунок 5. Спектры ФЛ образцов, полученных из раствора. 1 - раствор H_2TPP в толуоле, 2 - образец, полученный на промышленном кремнии, 3 - на мезопористом кремнии, 4 - на слюде. $T_{изм}=300K$

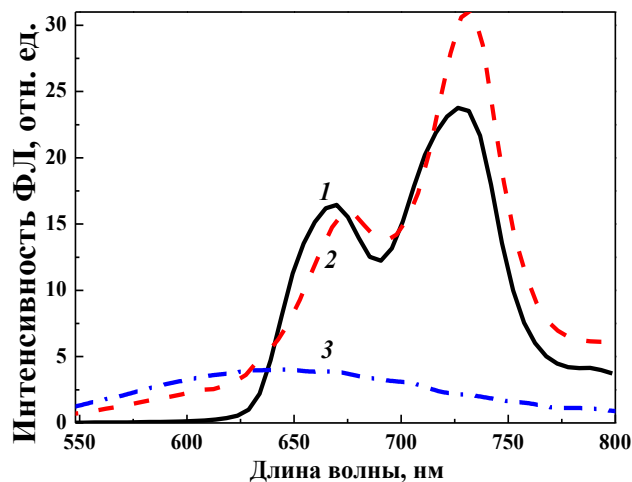


Рисунок 6. Спектры фотолуминесценции образцов H_2TPP полученных из раствора в толуоле. 1 – на полированном кремнии, 2 – на нанопористом кремнии, 3 – спектр ФЛ пористого кремния. $T_{изм}=300K$

Для пленок $ZnTPP$ и H_2TPP характерно «красное» смещение спектров фотолуминесценции (ФЛ) и поглощения при увеличении степени кристалличности. При этом, чем выше степень кристалличности пленки, тем больше величина «красного» смещения. Для H_2TPP наблюдается изменение относительной интенсивности максимумов спектра ФЛ различной природы при переходе от аморфной к кристаллической структуре.

Исследована ФЛ образцов тонких пленок H_2TPP , полученных на пористом кремнии (рис. 6). Спектры ФЛ и поглощения таких образцов отличаются наибольшим «красным» смещением, что косвенно свидетельствует о высокой степени кристалличности. Данный вывод был подтвержден по данным РЭМ и рентгеновской дифрактометрии. При использовании пористого кремния с сильной собственной ФЛ наблюдается поглощение излучения подложки пленкой тетрафенилпорфирином с последующим переизлучением в длинноволновый максимум. Образцы, в которых было реализовано введение молекул в поры подложки пористого кремния имеют большее «красное» смещение (на 30 нм), что связано с наличием большего упорядочения молекул.

Исследованы явления концентрационного насыщения ФЛ тетрафенилпорфиринов при увеличении концентрации чистого раствора, связанного с эффектом внутреннего фильтра (рис.7). Показано, что при возбуждении ФЛ слабопоглощаемым излучением, концентрационное тушение не наблюдается вплоть до высоких значений концентраций тетрафенилпорфиринов в растворе (до 1,5 ммоль/л), что позволяет изучать влияние процессов агрегации, образования

молекулярных комплексов и тушения при взаимодействии тетрафенилпорфирина с C_{60} в сильно-концентрированных растворах. Эффект внутреннего фильтра начинает сказываться при концентрациях тетрафенилпорфирина более 0,5 ммоль/л.

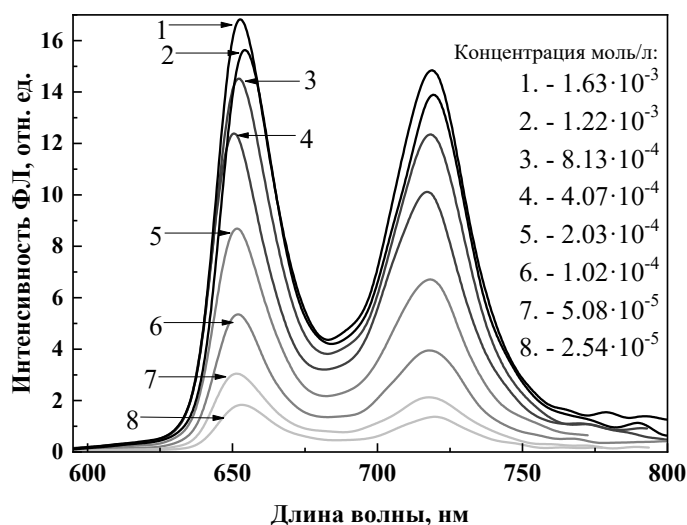


Рисунок 7. Спектральные зависимости фотолуминесценции растворов H_2TPP в толуоле, с различной концентрацией, $T_{изм}=300$ К.

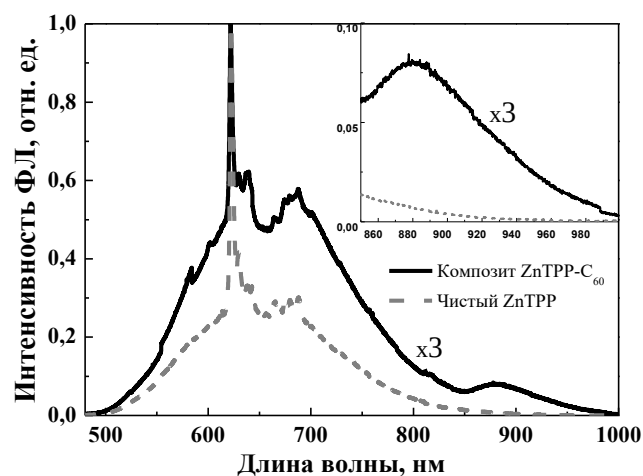


Рисунок 8. Спектры фотолуминесценции пленок чистого $ZnTPP$ и композита $ZnTPP-C_{60}$, $T_{изм}=77$ К.

Также исследованы закономерности тушения ФЛ при добавлении фуллерена C_{60} , в том числе в твердотельной фазе, что обусловлено фотоиндуцированным переносом заряда с порфирина на фуллерен и последующей безызлучательной рекомбинацией. Впервые обнаружена длинноволновая полоса ФЛ в спектрах композитных образцов, связанная с образованием молекулярных комплексов $ZnTPP/C_{60}$ (рис. 8).

В пятой главе приведены результаты квантово-химических расчётов и показана зависимость способности тетрафенилпорфиринов к самоорганизации в различные структуры от оптимальной геометрии тримера в основном состоянии. Были рассчитаны полная энергия, оптимальная геометрия молекул, димеров и тримеров, энергии уровней НОМО и LUMO для компонент и молекулярного комплекса, энергия связи комплексов и другие параметры.

Для теоретического исследования явления самоорганизации были выбраны два порфирина: тетрафенилпорфирин H_2TPP и тетрафенилпорфирин цинка $ZnTPP$, отличающиеся тем, что в центре порфиринового макроцикла вместо двух атомов водорода располагается Zn^{2+} . В эксперименте самоорганизация этих материалов показывает различное поведение: H_2TPP в случае обоих методов получения пленок кристаллизуется в виде нанонитей, а $ZnTPP$ преимущественно в виде планарных структур. За основу модели самоорганизации были взяты нековалентно связанные комплексы димеров и тримеров H_2TPP и $ZnTPP$ (соединений двух и трех молекул порфирина соответственно). Рассмотрены различные возможные конфигурации димеров и тримеров, для которых определены: оптимальная геометрия, полная энергия и

энергия формирования структуры ($E_{\text{form}}=2E(\text{MeTPP})-E_{\text{tot}}[(\text{MeTPP})_2]$), определяемая как разность полных энергий составляющих комплекс молекул в свободном состоянии и энергии комплекса оптимизированной конфигурации.

При образовании димеров и тримеров возможны смещения молекул друг относительно друга в различных направлениях (на рис. 9 квадратом схематически обозначен тетрапиррольный макроцикл). Расстояние между плоскостями молекул в структурах димера и тримера H_2TPP и ZnTPP для основного состояния составляет 4.7 Å. В таблице 1 приведены основные результаты расчетов для димеров. Основным состоянием димера $(\text{ZnTPP})_2$ с наименьшей полной энергией является такое, при котором одна молекула смещается по диагонали относительно другой в сторону фенильных групп (в направлении, обозначенном х;у, см. рис.9). Энергия связи, или выигрыш в энергии при формировании комплекса составляет 343 мэВ (или 172 мэВ на 1 молекулу), что намного больше, чем для других рассмотренных конфигураций. Для димеров $(\text{H}_2\text{TPP})_2$ выигрыш в энергии меньше - 171 мэВ, или 85 мэВ на молекулу, при этом разница в энергиях формирования основного состояния димера и ближайшей по энергии конфигурации значительно меньше, чем для ZnTPP и составляет 16 мэВ. При образовании димера величина энергетического зазора HOMO-LUMO несколько уменьшается, по сравнению с одиночной молекулой (см. таблицу 2). Значение HOMO-LUMO отдельной молекулы ZnTPP составляет 2.91 эВ, для H_2TPP – 2.80 эВ

Таблица 1. Оптимизированная геометрия и электронные свойства димеров $(\text{ZnTPP})_2$ и $(\text{H}_2\text{TPP})_2$.

Типы димеров с симметрией $C_{2h}(^1A_g)$.	E_{tot} , а.е.*	$E_{\text{tot}}-E_{\text{GS}}$, мэВ	E_{form} , мэВ	HOMO-LUMO, эВ
$(\text{ZnTPP})_2$ Смещение в направлении ху, в сторону фенильных групп,	-7385.078054	0	343	2.847
$(\text{ZnTPP})_2$ Смещение в направлении х, между фенильных групп.	-7385.071315	183	159	2.788
$(\text{H}_2\text{TPP})_2$ Смещение в направлении ху, в сторону фенильных групп.	-3828.65954	0	171	2.738
$(\text{H}_2\text{TPP})_2$ Смещение в направлении х, между фенильных групп.	-3828.65892	16	155	2.714

*Примечание: а.е.=27.212 эВ– атомная единица энергии

При увеличении числа звеньев, т.е. при построении тримера увеличивается число возможных вариантов построения. Учитывая наличие различных направлений смещения, конфигурации тримеров были разделены на три группы: «прямая лестница» - такая конфигурация, при которой, каждая следующая молекула смещается в том же направлении, что и предыдущая; «обратная лестница» - каждая следующая молекула смещается в направлении

обратном предыдущей; «зигзаг» - молекулы смещаются по спирали. В таблицах 2 и 3 приведены разницы между энергиями формирования различных конфигураций тримеров $(\text{ZnTPP})_3$ и $(\text{H}_2\text{TPP})_3$ соответственно

По данным квантово-химических расчетов (см. таблицу 2), основным состоянием с минимальной полной энергией и оптимальной геометрией для ZnTPP является «зигзаг» (см. рис. 9а), а именно вторая молекула смещается в направлении $x;y$, третья по отношению ко второй - в направлении $-x;y$ и оказывается повернутой на 90° по отношению к первой. Выигрыш в энергии структуры при образовании тримера больше, чем для димера – 574 мэВ (191 мэВ на одну молекулу). Увеличение выигрыша в энергии при увеличении числа звеньев структуры приводит к дальнейшей самоорганизации по сценарию «зигзаг», при этом наиболее вероятен рост планарных кристаллических образований (кристаллических и поликристаллических пленок).

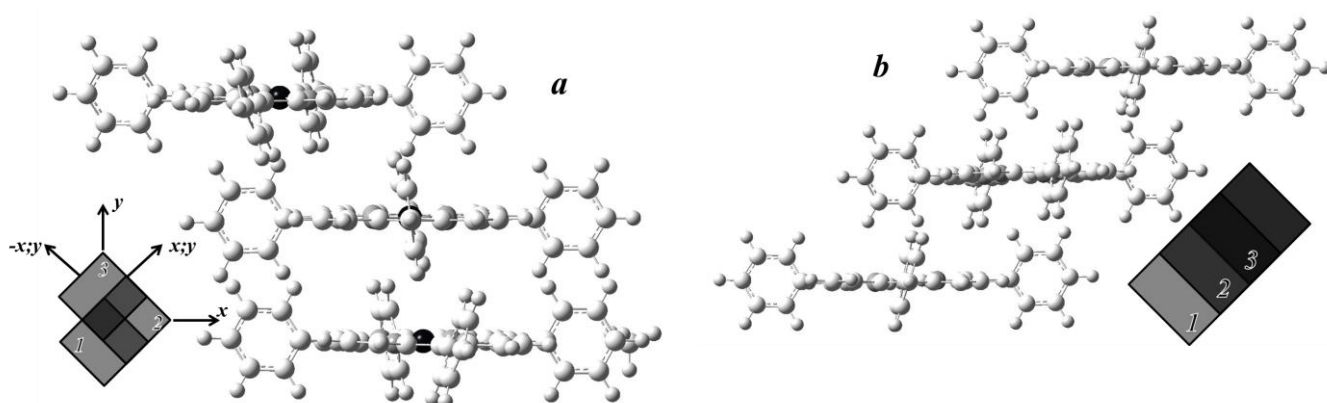


Рисунок 9. Оптимальные геометрии тримеров по данным квантово-химических расчётов: а – структура «зигзаг» для $(\text{ZnTPP})_3$, б – «прямая лестница» для $(\text{H}_2\text{TPP})_3$

В отличие от $(\text{ZnTPP})_3$, у тримера $(\text{H}_2\text{TPP})_3$ основным состоянием является «прямая лестница» (рис. 9б), и такое основное состояние способствует образованию линейных структур. Если при этом энергия взаимодействия с подложкой невелика, то тип кристаллизации будет зависеть от энергии формирования комплекса; если нет, то результат будет определяться свойствами подложки. Незначительно меняя условия роста и применяя ориентирующие подложки, технологически возможно формировать различные варианты структуры конденсата, особенно для безметалльного порфирина, где разница энергий формирования между основной конфигурацией и другими мала. Основное состояние тримера ZnTPP типа «зигзаг» делает наиболее вероятным именно разрастание планарных структур и менее вероятным другие типы самоорганизации при использовании стандартных методов получения пленок.

Таблица 3. Оптимизированная геометрия и электронные свойства тримеров (ZnTPP)₃ по данным квантово-химических расчетов.

Типы и симметрии тримеров	E_{tot} , а.у.	$E_{\text{tot}}-E_{\text{GS}}$, мэВ	E_{form} , мэВ	НОМО-LUMO, эВ
Структура «Зигзаг» со смещением в направлении ху или -ху, $C_2(^1A)$.	-11077.61930.	0	574	2.807
Прямая лестница со смещением в направлении ху, $C_{2h}(^1A_g)$.	-11077.61720	57	517	2.821
Обратная лестница со смещением в направлении ху, $C_{2v}(^1A_1)$.	-1077.615125	114	460	2.862

Таблица 4. Оптимизированная геометрия и электронные свойства тримеров (H₂TPP)₃ по данным квантово-химических расчетов.

Типы и симметрии тримеров	E_{tot} , а.у.	$E_{\text{tot}}-E_{\text{GS}}$, мэВ	E_{form} , мэВ	НОМО-LUMO, эВ
Прямая лестница со смещением в направлении ху, $C_i(^1A_g)$.	-5742.99225	0	338	2.727
Структура «Зигзаг» со смещением в направлении ху или -ху, $C_2(^1A)$.	-5742.99172	14	323	2.723
Обратная лестница со смещением в направлении ху, $C_s(^1A_1)$.	-5742.99128	26	312	2.614

Результаты квантово-химических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными сканирующей туннельной микроскопии с молекулярным разрешением, и уменьшение энергетической щели НОМО-LUMO по порядку величины согласуется с экспериментальной величиной красного смещения при кристаллизации.

В **шестой главе** исследованы электрические характеристики тонких пленок ZnTPP, полученных методом термического напыления в вакууме. Выбор материала для электрических измерений структур был обоснован тем, что из исследованной группы порфиринов только пленки ZnTPP имеют наиболее гладкую планарную поверхность, что обеспечит хорошее качество контакта к пленке. Вольтамперные характеристики в сильных электрических полях описываются моделью тока с ограниченным пространственным зарядом с ловушками. Оценены параметры энергии уровня ловушек $E_t = 0.1$ эВ, их концентрации $N_e = 6 \cdot 10^{21}$ см⁻³ и дисперсии $\sigma = 0.01$ эВ в модели с гауссовым распределением ловушек по энергиям. Проведены измерения частотных зависимостей импеданса пленок на Si в «сэндвич»-геометрии, в диапазоне 100 Гц – 1 МГц и электрическом поле от 0 до 10^6 В/см. Проводимость на высоких частотах увеличивается с частотой по степенному закону $f^{0.8}$. Зависимость проводимости от электрического поля сильно снижается на частотах выше 100 кГц. Диэлектрическая проницаемость имеет небольшой максимум в низкочастотном диапазоне и увеличивается с увеличением электрического поля из-за накопления заряда ловушек. Частотная зависимость $\text{tg} \delta$

позволяет сделать вывод, что сквозная проводимость вносит существенный вклад в диэлектрические потери.

В **заключении** сформулированы основные выводы и результаты диссертационного исследования:

1. Исследования морфологии поверхности образцов показали, что ZnTPP и FeClTPP имеет тенденцию к образованию планарных и поликристаллических пленок независимо от метода получения и выбора подложки. CoTPP, CuTPP и H₂TPP обладают большей способностью к самоорганизации в нитевидные нанокристаллы. Структурой и свойствами последнего, возможно, управлять при помощи изменения условий и метода синтеза и выбора подложек. На ориентирующих подложках и подложках пористого кремния возможно получение образцов высокой степени кристалличности. Исследования методом СТМ с атомарным разрешением позволило определить расположение молекул тетрафенилпорфирина в НК.

2. Для пленок ZnTPP и H₂TPP характерно красное смещение спектров ФЛ и поглощения при кристаллизации. Для H₂TPP наблюдается изменение относительной интенсивности максимумов спектра ФЛ различной природы при переходе от аморфной к кристаллической структуре. Также обнаружено тушение ФЛ при добавлении фуллерена C₆₀, что обусловлено фотоиндуцированным переносом заряда с порфирина на фуллерен и последующей безызлучательной рекомбинацией. Впервые обнаружена длинноволновая полоса ФЛ в спектрах композитных образцов связанная с образованием молекулярных комплексов ZnTPP/C₆₀.

3. С помощью квантово-химических расчетов дано объяснение связи свойств самоорганизации тетрафенилпорфиринов с геометрией основного состояния тримера. Сделан вывод, что тетрафенилпорфирин цинка не склонен к самоорганизации в линейные структуры при обычных условиях кристаллизации, поскольку его основное состояние имеет геометрию, не способствующую росту линейных структур. Большая разница энергии связи основного и других состояний тримера (ZnTPP)₃ затрудняет возможность контролировать самоорганизацию и рост линейных структур. Для H₂TPP, напротив, основное состояние в геометрии «лестница» и небольшая разница энергий между другими конфигурациями (H₂TPP)₃, позволяют выращивать различные модификации структур, в том числе нанонити, при несложных технологических изменениях.

4. Изучены электрические характеристики пленок на кремнии при постоянном и переменном токе, показан нелинейный характер ВАХ. Вольтамперные характеристики в сильных электрических полях описываются моделью тока, ограниченного пространственным зарядом, с ловушками. Определены параметры ловушек. Исследованы диэлектрические и

частотные свойства тонких пленок ZnTPP. Показано, что сквозная проводимость вносит существенный вклад в диэлектрические потери. Наблюдается снижение значения диэлектрической проницаемости с увеличением частоты, что связано с явлением дипольной релаксации.

Список использованной литературы

1. Xie Y. и др. Porphyrin Cosensitization for a Photovoltaic Efficiency of 11.5%: A Record for Non-Ruthenium Solar Cells Based on Iodine Electrolyte // J. Am. Chem. Soc. 2015. Т. 137, № 44. С. 14055–14058.
2. Lindström H., Fili G. A Dye-Sensitized Solar Cell and a Method for Manufacturing the Solar Cell : заяв. пат. 14891688 США. 2016.
3. George L. и др. Photo-antimicrobial efficacy of zinc complexes of porphyrin and phthalocyanine activated by inexpensive consumer LED lamp // J. Inorg. Biochem. Elsevier Inc., 2018. Т. 183. С. 94–100.
4. Chen L. и др. Supramolecular Porphyrin Photosensitizers: Controllable Disguise and Photoinduced Activation of Antibacterial Behavior // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. Т. 9, № 16. С. 13950–13957.
5. Zhang X.L. и др. Identifying the Assembly Configuration and Fluorescence Spectra of Nanoscale Zinc-Tetraphenylporphyrin Aggregates with Scanning Tunneling Microscopy // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2016. Т. 6. С. 22756.
6. Trinh C. и др. Chemical Annealing of Zinc Tetraphenylporphyrin Films: Effects on Film Morphology and Organic Photovoltaic Performance // Chem. Mater. 2012. Т. 24, № 13. С. 2583–2591.
7. Guldi D.M. Fullerene-porphyrin architectures; photosynthetic antenna and reaction center models // Chem. Soc. Rev. 2002. Т. 31, № 1. С. 22–36.
8. Guldi D.M. и др. Charge-transfer in a π -stacked fullerene porphyrin dyad: Evidence for back electron transfer in the «Marcus-inverted» region // Chem. Commun. Royal Society of Chemistry, 2000. № 5. С. 373–374. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // The Journal of chemical physics. – 1993. – Т. 98. – №. 7. – С. 5648-5652.
9. Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Physical review A. – 1988. – Т. 38. – №. 6. – С. 3098.
10. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Physical review B. – 1988. – Т. 37. – №. 2. – С. 785.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. **М. А. Елистратова**, И. Б. Захарова, Н. М. Романов, В. Ю. Паневин, О. Е. Квятковский. Спектральная зависимость фотолюминесценции тонких пленок молекулярных комплексов ZnTPP C₆₀ и CuTPP-C₆₀ // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т. 50. – №. 9. – С. 1213-1219.
2. **M. A. Elistratova**, I. B. Zakharova, N. M. Romanov, O. E. Kvyatkovskii, I. Zakharchuk, E. Lahderanta, T. L. Makarova «Electronic structure, optical and magnetic properties of tetraphenylporphyrins-fullerene molecular complexes» //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – Т. 690. – №. 1. – С. 012012.
3. И. Б. Захарова, **М. А. Елистратова**, Н. М. Романов, О. Е. Квятковский «Особенности электронной структуры агрегированных форм ZnTPP по данным оптических измерений и квантово-химических расчетов» // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т. 52. – №. 13. С.1601-1607.
4. Н. М. Романов, И. Б. Захарова, **М. А. Елистратова**, E. Lahderanta «Структура тонких пленок ZnTPP и ZnTPP/C₆₀ и влияние рентгеновского облучения на их фотолюминесценцию» // Научно-технические ведомости СПбПУ. – 2018. – Т.11 – №. 2. С. 26-41.
5. **М. А. Елистратова**, И. Б. Захарова, Г. В. Ли, Р. М. Дубровин, О. М. Сресели «Влияние условий кристаллизации на спектральные характеристики тонких пленок тетрафенилпорфирина» // Физика и техника полупроводников. 2019. – Т. 53. – №. 1. С.55-58.
6. **М. А. Елистратова**, И. Б. Захарова, О. Е. Квятковский. «Особенности самоорганизации тетрафенилпорфиринов по данным квантово-химических расчётов» // Макрогетероциклы. – 2019. – Т. 12. – №. 4. С.370-374.
7. М. О. Koroleva, **M. A. Elistratova**, I. B. Zakharova, G. V. Li, O. M. Sreseli. «5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin photoluminescence on porous silicon substrates» // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1482. – №. 1. С. 012009.
8. J. Arias Muñoz, **M. A. Elistratova**, I. B. Zakharova, S. A. Rykov. «Scanning tunneling microscopy of thetetraphenylporphyrinthin films on a graphite single crystal substrate» // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1482. – №. 1. С. 012015.