НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 9, с. 975–978

УДК 539.51

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ДИФТАЛОЦИАНИНА ЛЮТЕЦИЯ С НАНОЧАСТИЦАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© 2020 г. С. И. Расмагин*

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

**e-mail: rasmas123@yandex.ru*

Поступила в редакцию 04.12.2019 г.
После доработки 12.03.2020 г.
Принята к публикации 03.04.2020 г.

Получены комплексные растворы дифталоцианина лютеция с наночастицами карбида кремния с разными концентрациями. Форма наночастиц карбида кремния была сферическая или квазисферическая. Определены размеры наночастиц карбида кремния – 10 нм. Проведен качественный и количественный анализ оптических свойств полученных растворов. Установлено, что с ростом концентрации дифталоцианина лютеция амплитуда спектра поглощения карбида кремния увеличивается. Данный факт объясняется дополнительным поглощением на молекулах дифталоцианина лютеция из-за близости его максимума поглощения с максимумом наночастиц карбида кремния. Получены спектры фотолюминесценции молекул дифталоцианина лютеция, максимум интенсивности которых увеличивается в 1.2 раза благодаря влиянию наночастиц карбида кремния.

Ключевые слова: дифталоцианин лютеция, наночастицы карбида кремния, спектры поглощения, спектры фотолюминесценции

DOI: 10.31857/S0002337X20090146

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия интенсивно исследуются свойства дифталоцианинов редких земель [1, 2] и наночастиц неорганических полупроводников [3–5] благодаря их уникальным оптическим, фотоэлектрическим и электрофизическим свойствам. Дифталоцианины редких земель находят свое применение при создании сенсорных устройств. Наночастицы карбида кремния имеют целый спектр практического применения: биосенсоры, ультрафиолетовые и химические сенсоры, радиационностойкие детекторы и светодиоды, дисплеи и др. В частности, велись исследования дифталоцианина лютеция (Lu*Pc*$_2$), обладающего интересными свойствами [6], и наночастиц карбида кремния (*n*-SiC), в которых проявляется квантовый размерный и квантовый спиновый эффекты [7, 8]. Раствор молекул дифталоцианина лютеция вместе с окислительно-восстановительной парой ионов иода $\left(I^-/I_3^-\right)$ может служить сенсибилизированным красителем ячеек Гретцеля. С целью проверки возможного увеличения напряжения ячейки Гретцеля в раствор дифталоцианина лютеция были добавлены наночастицы карбида кремния. В результате был создан комплексный раствор Lu*Pc*$_2$–*n*-SiC для его использования в ячейках Гретцеля.

Целью данной работы было создание комплексного соединения Lu*Pc*$_2$–*n*-SiC и исследование взаимного влияния дифталоцианина лютеция и наночастиц карбида кремния на их оптические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы карбида кремния (*n*-SiC) были приготовлены методом лазерно-индуцированного пиролиза путем смешивания газов моносилана SiH_4 и ацетилена C_2H_2 при $t = 1500°C$. С помощью сканирующего электронного микроскопа (**СЭМ**) были оценены размеры и форма наночастиц карбида кремния.

Дифталоцианины лютеция (Lu*Pc*$_2$) были получены темплатным методом путем сплавлении ацетата лютеция Lu*Ac* с *o*-фталонитрилом при $t = 290°C$. Затем они промывались в диметилформамиде и сушились. Структурная формула дифталоцианина лютеция $C_{32}H_{16}N_8$–Lu–$C_{32}H_{16}N_8$.

Процесс получения комплексных соединений Lu*Pc*$_2$–*n*-SiC состоял из двух этапов: отдельно друг от друга дифталоцианины лютеция и наночастицы карбида кремния растворялись в тетрагидрофуране (**ТГФ**) в разных объемах; растворы Lu*Pc*$_2$ + ТГФ и *n*-SiC + ТГФ смешивались в разных объемах.

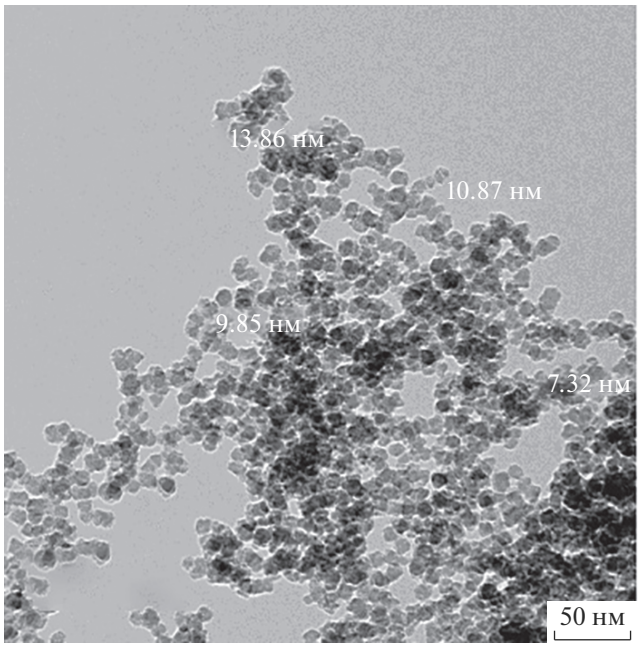

Рис. 1. Изображение СЭМ наночастиц карбида кремния.

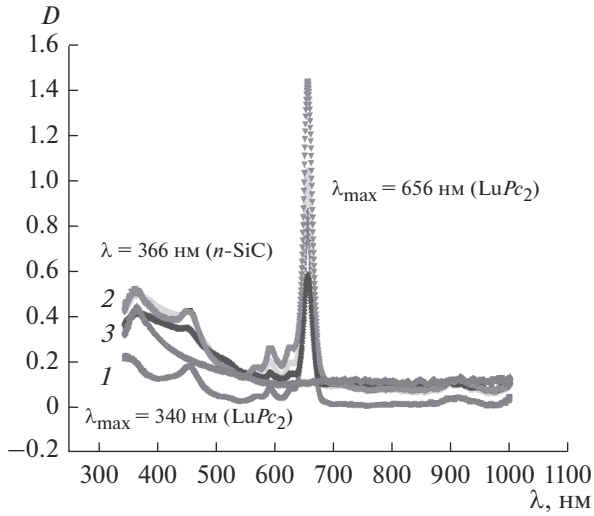

Рис. 2. СП растворов *1–5* (см. текст) (*D* – оптическая плотность).

Концентрация LuPc_2 составила 6.7×10^{-5} моль/л (3 мг Pc_2Lu в 20 мл ТГФ). В результате получили пять комплексных растворов: *1* – LuPc_2 + ТГФ 2 мл, *2* – (LuPc_2 + ТГФ) 1.5 мл + (*n*-SiC + ТГФ) 0.5 мл, *3* – (LuPc_2 + ТГФ) 1 мл + (*n*-SiC + ТГФ) 1 мл, *4* – (LuPc_2 + ТГФ) 0.5 мл + (*n*-SiC + ТГФ) 1.5 мл, *5* – *n*-SiC + ТГФ 2 мл. Концентрация дифталоцианина лютеция уменьшилась в 4 раза.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение наночастиц карбида показано на рис. 1. Форма наночастиц карбида кремния является сферической. Размер наночастиц карбида кремния составляет порядка 10 нм.

Для всех комплексных растворов (*1–5*) были измерены спектры поглощения при (**СП**) $t = 23°C$ (рис. 2). Измерения проводились на спектрометре Option Optics 2000 с динамическим диапазоном 300–1100 нм. В качестве источника излучения использовали вольфрамовую лампу мощностью 10 мВт.

На рис. 2 видны максимумы интенсивности на длинах волн: $\lambda_{max} = 656$ нм (*Q*-полоса) LuPc_2, $\lambda_{max} = 454$ нм LuPc_2, $\lambda_{max} = 340$ нм (*B*-полоса) LuPc_2, $\lambda_{max} = 920$ нм LuPc_2 и $\lambda_{max} = 366$ нм *n*-SiC [9]. По сравнению с монофталоцианином лютеция (Lu*Pc*) в СП LuPc_2 появляются новые пики на длинах волн $\lambda_{max} = 454$ нм и $\lambda_{max} = 920$ нм. Пик с $\lambda_{max} = 454$ нм обозначают BV (blue valence band), а пик с $\lambda_{max} = 920$ нм – RV (red valence band).

С ростом концентрации LuPc_2 увеличивается оптическая плотность *D* пика ($\lambda_{max} = 366$ нм), связанного с электронными переходами в *n*-SiC, при этом не происходит ни смещения пика, ни уширения СП. Для сравнения оптических свойств *n*-SiC с объемным монокристаллическим карбидом кремния (SiC) был снят СП для SiC (рис. 3). Величина пика СП SiC равна $D = 4.5$ и соответствует длине волны 463 нм. При поглощении излучения энергия электронного перехода из валентной зоны в зону проводимости для SiC составляет порядка 2.68 эВ. Из сравнения рис. 2 и рис. 3 видно, что пик СП, связанный с *n*-SiC, смещается в коротковолновую область по сравнению со СП SiC. Это коротковолновое смещение в нашем случае равно 97 нм и вызвано квантово-размерным эффектом. При этом оптическая плотность уменьшается в 8 раз, т.е. поглощение излучения наночастицами карбида кремния значительно меньше, чем поглощение на монокристаллическом карбиде кремния. Это может быть вызвано разной концентрацией атомов SiC в облучаемом объеме из-за большого расстояния между наночастицами карбида кремния.

Пик спектра поглощения (*Q*-полоса $\lambda_{max} = 656$ нм) контрольного раствора LuPc_2 равен $D = 0.9$. При смешивании с наночастицами SiC с самой маленькой концентрацией пик ($\lambda_{max} = 656$ нм) возрастает до $D = 1.1$. При смешивании с раствором *n*-SiC с большей концентрацией пик ($\lambda_{max} = 656$ нм) уменьшается до $D = 0.6$. И, наконец, при смешивании раствора LuPc_2 с *n*-SiC с самой большой концентрацией пик снова возрастает до своего максимального значения $D = 1.4$. Другими словами, пик СП (*Q*-полоса, $\lambda_{max} = 656$ нм) изменяется нелинейно в зависимости от концентра-

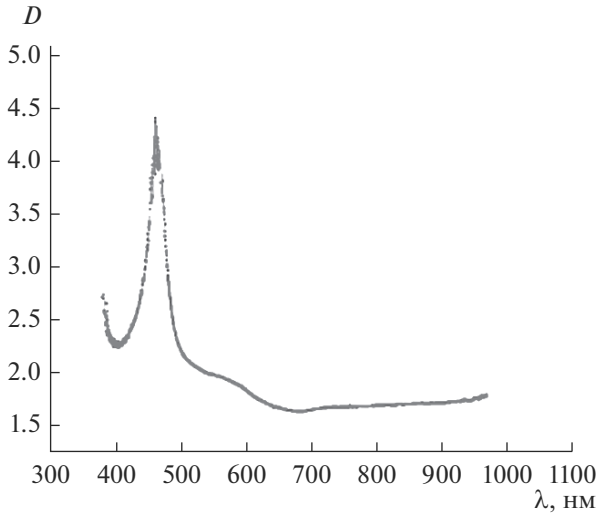

Рис. 3. СП объемного монокристаллического SiC.

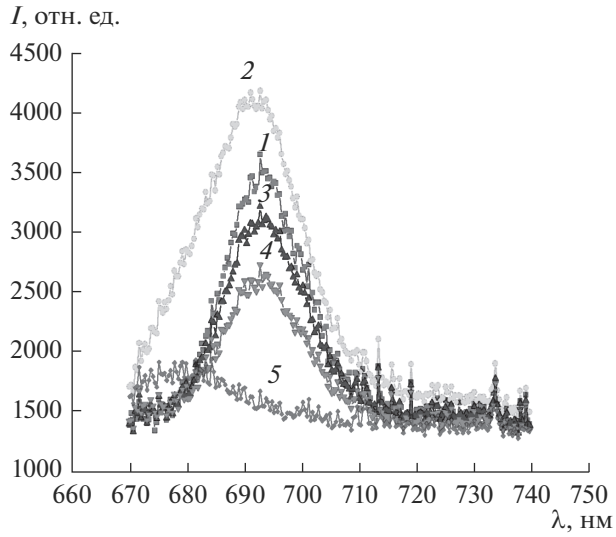

Рис. 4. СФ растворов *1–5* (см. текст).

ции наночастиц карбида кремния. Отметим, что смещения максимума (λ_{max} = 656 нм) и уширения *Q*-полосы СП не происходит при изменении концентрации *n*-SiC.

Верхняя заполненная молекулярная орбиталь (**ВЗМО**) дифталоцианина лютеция является π-орбиталью, которая не образует химической связи. Электронная плотность в ВЗМО сосредоточена на атомах углерода, близких к центру. Нижняя свободная молекулярная орбиталь (НСМО) Lu*Pc*$_2$ является π*-молекулярной орбиталью, электронная плотность которой сосредоточена в центре кольца. Пик поглощения (*Q*-полоса, λ_{max} = 656 нм) Lu*Pc*$_2$ соответствует электронному переходу с ВЗМО $2b_1$ на НСМО $6e_3$ (π–π*-переходы) с энергетическим интервалом $E_{ВЗМО–НСМО}$ = 1.9 эВ. Данный электронный переход происходит между синглетным основным и синглетным возбужденным состояниями. Широкая π-радикальная полоса Lu*Pc*$_2$ с пиком поглощения λ_{max} = 454 нм соответствует электронному переходу с ВЗМО на полузаполненную МО. Данная полоса вызвана взаимодействием лигандов. При добавлении наночастиц SiC пик поглощения возрастает до *D* = = 0.4. Пик BV увеличивается в 2 раза, когда в раствор Lu*Pc*$_2$–ТГФ добавляют наночастицы карбида кремния. От концентрации *n*-SiC данный пик зависит незначительно, и его полуширина также почти не изменяется [10]. Малоинтенсивная π-радикальная полоса Lu*Pc*$_2$ λ_{max} = 920 нм с пиком *D* = 0.1 возникает в результате донорно-акцепторного взаимодействия между анионом Pc^{2-} и анион-радикалом $Pc^{\cdot-}$. Данная π-радикальная полоса (λ_{max} = 920 нм) вызвана электронным переходом с полузаполненной МО на вырожденную НСМО. Пику поглощения (*B*-полоса, λ_{max} = 340 нм) Lu*Pc*$_2$ соответствует энергия перехода, равная E_B = 3.6 эВ.

Для всех комплексных растворов (*1–5*) были измерены спектры фотолюминесценции (**СФ**) при *t* = 23°C (рис. 4). Максимумы фотолюминесценции на длине волны λ_{max} = 693 нм показаны на рис. 4. Данный пик фотолюминесценции с энергией *E* = 1.8 эВ вызван электронным переходом НСМО ($6e_1$)–ВЗМО ($2b_1$) в молекуле дифталоцианина лютеция. При добавлении *n*-SiC в раствор Lu*Pc*2–ТГФ (исходный раствор) максимум СФ увеличился в 1.2 раза. При дальнейшем увеличении концентрации *n*-SiC интенсивность СФ уменьшилась в 1.1 раза по сравнению с исходным раствором. Наконец, для раствора *4* максимум СФ уменьшился в 1.3 раза. Увеличение интенсивности СФ раствора *2* по сравнению с исходным раствором *1* можно объяснить влиянием наночастиц карбида кремния на интенсивность фотолюминесценции молекул Lu*Pc*$_2$.

При возбуждении светом наночастицы карбида кремния поляризуются и часть своей энергии безызлучательно передают на энергетический уровень $6e_1$молекул Lu*Pc*$_2$.

Уменьшение СФ растворов *3* и *4* (большие концентрации *n*-SiC) по сравнению с исходным раствором *1* вызвано адсорбцией и агрегацией молекул дифталоцианина лютеция.

Адсорбция молекул дифталоцианина лютеция происходит на поверхности наночастиц карбида кремния. В процессе адсорбции молекулы дифталоцианина лютеция в возбужденном состоянии передают свою энергию безызлучательно наночастицам карбида кремния. Агрегация молекул дифталоцианина лютеция также происходит на поверхности наночастиц карбида кремния. При

агрегации молекулы дифталоцианина лютеция создают дополнительные центры релаксации, которые уменьшают время жизни возбужденного состояния молекул LuPc_2.

Полуширина СФ для исходного раствора *1* составляет 8 нм, для растворов *2*, *3* и *4* – соответственно 23, 18 и 16 нм. Полуширина СФ растворов LuPc_2–*n*-SiC больше чем в 2 раза превосходит полуширину СФ исходного раствора. Такое уширение СФ также свидетельствует о существенном влиянии наночастиц карбида кремния на интенсивность фотолюминесценции молекул дифталоцианина лютеция.

Увеличение пиков СП *n*-SiC и уменьшение максимумов СФ молекул LuPc_2 можно регулировать путем изменения концентрации молекул дифталоцианина лютеция и наночастиц карбида кремния. Для практического применения полученных растворов были созданы две ячейки Гретцеля. В первой ячейке Гретцеля в качестве сенсибилизированного красителя использовали раствор дифталоцианина лютеция. Во второй ячейке Гретцеля использовали раствор дифталоцианина лютеция с наночастицами карбида кремния. При облучении светом вольфрамовой лампы первой ячейки получили напряжение $U_1 = 0.7$ В. При облучении светом второй ячейки получили напряжение $U_2 \approx 1$ В. Данное увеличение напряжения можно объяснить дополнительным поглощением излучения на наночастицах карбида кремния (приблизительно в 2 раза) и усилением интенсивности фотолюминесценции дифталоцианина лютеция в 1.2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано взаимное влияние молекул дифталоцианина лютеция и наночастиц карбида кремния в их комплексе. Установлено влияние концентрации молекул дифталоцианина лютеция на СП наночастиц карбида кремния, а также влияние наночастиц карбида кремния на СФ молекул дифталоцианина лютеция.

Поглощение излучения на наночастицах карбида кремния увеличивается с ростом концентрации дифталоцианина лютеция из-за близости пиков поглощения *n*-SiC и LuPc_2 (*B*-полоса) и передачи энергии от молекул LuPc_2 к наночастицам *n*-SiC.

Интенсивность фотолюминесценции молекул дифталоцианина лютеция увеличивается с ростом концентрации наночастиц карбида кремния.

Интенсивность фотолюминесценции (*Q*-полоса) раствора LuPc_2–*n*-SiC увеличивается в 1.2 раза по сравнению раствором LuPc_2.

Напряжение на ячейке Гретцеля с красителем LuPc_2–*n*-SiC больше на 0.3 В по сравнению с ячейкой без наночастиц карбида кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kalashnikova I.P., Zhukov I.V., Tomilova L.G., Zefirov N.S.* Hexadecabenzyloxy(diphthalocyanines) of Rare Earth Elements: Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Characteristics // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2005. V. 54. № 9. P. 2094–2098.
2. *Mentec A., Pondaven A., Kerbaol J.-M., L'Her M.* Dimerization of a Highly Unsymmetrical Lutetium Bisphthalocyanine in Solution // Inorg. Chem. Commun. 2006. V. 9. P. 810–813.
3. *Jialong Zhao, Julie A. Bardecker, Andrea M. Munro, Michelle S. Liu, Yuhua Niu, I-Kang Ding, Jingdong Luo, Baoquan Chen, Alex K.-Y. Jen, David S. Ginger.* Efficient CdSe/CdS Quantum Dot Light-Emitting Diodes Using a Thermally Polymerized Hole Transport Layer // Nano Lett. 2006. V. 6. № 3. P. 463–467.
4. *Peng H. et al.* Preparation of Water-Soluble CdTe/CdS Core/Shell Quantum Dots with Enhanced Photostability // J. Lumin. 2007. V. 127. № 2. P. 721–726.
5. *Rasmagin S.I., Novikov I.K.* Optical Properties of cdse/zns Nanoparticles in Heat-Treated Polyvinylchloride Films // Semiconductors. 2019. V. 53. № 4. P. 499–502.
6. *Ishikawa N., Sugita M., Tanaka N., Ishikawa T., Koshihara S.-Ya., Kaizu Y.* Upward Temperature Shift of the Intrinsic Phase Lag of the Magnetization of Bis(phthalocyaninato)terbium by Ligand Oxidation Creating an S) 1/2 Spin // J. Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 5498–5500.
7. *Wang J.G., Kroll P.* Structural, Electronic and Optical Properties of SiC Quantum Dots // J. Nano Res. 2012. V. 18–19. P. 77–87.
8. *Widmann M., Lee S.-Y., Rendler T. et al.* Coherent Control of Single Spins in Silicon Carbide at Room Temperature // Nature Mater. 2015. V. 14. P. 164.
9. *Borisov A.V., Korel'Chuk M.V., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P.* Sandwich Complexes of Lutetium with Tetraanthraquinoneporphyrazine and Asymmetric Alkoxy-Substituted Phthalocyanines. Preparation and Spectral Properties // Russ. J. General Chem. 2014. V. 84. № 5. P. 953–959.
10. *Krasovskii V., Rasmagin S., Apresyan L., Vlasova T., Pustovoy V.* Affect of Phthalocyanine Lutetium on the Optical Properties of Silicon Carbide Nanoparticles. Int. Conf. ALT 2019. Prague. LD-PS-4. 15–20 September 2019. https://doi.org/10.24411/9999-011A-2019-00255