

УДК 537.311.322

© 1991

ЭКСИТОНЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ ТЕТРАЦЕНА С ПРИМЕСЬЮ ПЕНТАЦЕНА

М. В. Курик, Ю. П. Пирятинский, Н. С. Масюк

При различных температурах измерены спектры флуоресценции (ФЛ) монокристаллов тетрацена (ТЦ) с примесью пентацена (ПЦ), концентрация которой $C=10^{-3}$ М. Изучено влияние магнитных полей на спектры ФЛ. Впервые наблюдается аномальная зависимость спектра ФЛ от величины магнитного поля при 90 К. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые зависимости. Обсуждаются механизмы переноса энергии в легированном ТЦ.

В [1] впервые экспериментально было показано, что внешнее электрическое поле существенно влияет на спектры ФЛ примесных молекулярных кристаллов. Предложено [1] несколько механизмов, объясняющих экспериментальные результаты: молекулы примеси в кристаллах, вызывающие одновременный захват экситонов и носителей заряда (НЗ) и взаимодействие между ними, возбуждение экситонов с переносом заряда (ЭПЗ), смешивание экситонных френкелевских состояний с ЭПЗ в локальном поле заряда. Внешнее электрическое поле и оказывает влияние на такие смешанные состояния.

В настоящей работе изложены результаты исследований влияния электрических и магнитных полей на спектры ФЛ монокристаллов тетрацена с пентаценом (10^{-3} М) при различных температурах. Работа выполнена с целью дальнейшего изучения влияния электрических и магнитных полей на состояния с переносом заряда в примесных молекулярных кристаллах.

Монокристаллы ТЦ с примесью ПЦ выращивались методом сублимации в атмосфере гелия. Толщина исследуемых кристаллов 10—20 мкм.

Для измерений влияния слабых магнитных полей на спектры ФЛ $\Delta I(H)$ использована модуляционная методика с фазочувствительным детектированием. Регистрация $\Delta I(H)$ проводилась на частоте модуляции магнитного поля 90 Гц при стационарном оптическом возбуждении. Источником переменного магнитного поля служил соленоид, на который от звукового генератора через усилитель тока подавалось синусоидальное напряжение положительной полярности. Амплитуда напряженности магнитного поля изменялась от 0 до 10^3 Э. Магнитное поле во всех случаях было ориентировано параллельно c' -оси кристалла.

Возбуждение ФЛ велось от ртутной лампы ДРШ—250/2 на длине волны 436 нм. Интенсивность возбуждающего света 10^{16} фот./см²·с. Регистрация спектров ФЛ и ее изменения в магнитном поле проводилась через монохроматор с приемником излучения ФЭУ-79. Спектральная ширина щели 1—2 нм.

Спектры $\Delta I(H)$ сравнивались со стационарными и разрешенными во времени спектрами ФЛ исследуемых кристаллов без влияния магнитного поля. Используемая методика детально описана в [2].

Для регистрации спектров ФЛ с наносекундным разрешением использовалась стробоскопическая система. Возбуждение ФЛ велось азотным

лазером 337.1 нм с длительностью импульса 10 нс и мощностью 5 кВт. В качестве приемников излучения использовались ФЭУ-77 и ЭЛУ-ФС. Временное разрешение установки не хуже 0.1 нс. Установка позволяла записывать кинетику и спектры ФЛ с различным временем задержки, отсчитываемым относительно максимума лазерного импульса.

На рис. 1 показаны измеренные при 300 К спектры ФЛ чистого кристалла ТЦ (1) и ТЦ с примесью ПЦ без электрода (2) и контактирующего с H_2O -электродом (3). Наличие электрода, образующего на границе с кристаллом барьер Шоттки, вызывает сильное тушение ФЛ примесных кристаллов ТЦ (кривая 3), которое на длинах волн 572 и 618 нс достигает 25 и 43 % соответственно (рис. 1, вставка).

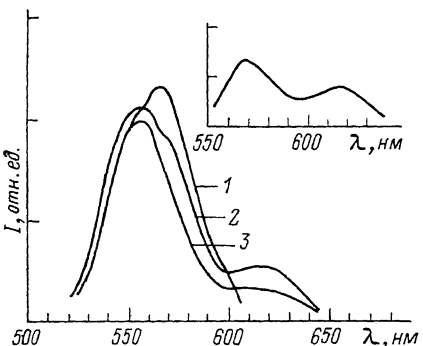


Рис. 1. Флуоресценция примесных кристаллов ТЦ с ПЦ при 300 К. $C = 10^{-3}$ М. $\lambda_{\text{возб}} = 436$ нм.

1 — ФЛ чистого монокристалла ТЦ, 2 — легированного, 3 — с примесью ПЦ при наличии электрода H_2O . На вставке тушение ФЛ.

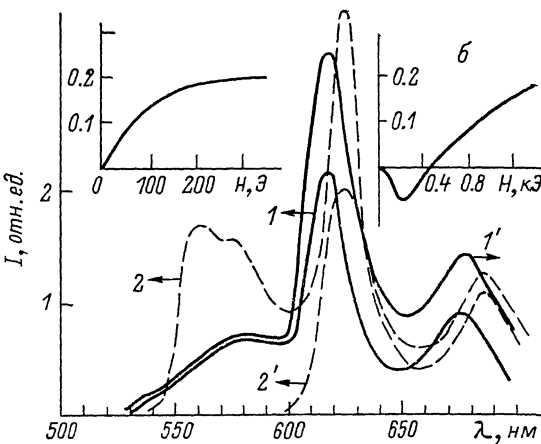


Рис. 2. Флуоресценция примесных кристаллов ТЦ с ПЦ и изменения $\Delta I(H)$ в магнитном поле при 300 и 90 К.

Возбуждается ФЛ азотным лазером 337.1 нм. 1 — 300 К, 1' — $\Delta I(H)$ при 300 К, 2 — 90 К, 2' — $\Delta I(H)$ при 90 К, а — «положительный» магнитный эффект при 90 К, б — зависимость влияния магнитного поля на ФЛ при 300 К.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ легированных кристаллов ТЦ без магнитного поля при 300 К (1) и 90 К (2), а также изменения спектров $\Delta I(H)$, модулированных магнитным полем с амплитудой 50 Э при 300 К (1') и 90 К (2'). При комнатной температуре наблюдается тушение ФЛ по всему спектру (кривая 1'), а при 90 К — разгорание люминесценции (кривая 2'). В спектре $\Delta I(H)$ при 300 К регистрируются полосы 576, 618, 678 нм (кривая 1'), а при 90 К — полосы 625 и 688 нм (кривая 2'). На вставках к рис. 2 представлены зависимости изменений ФЛ от напряженности магнитного поля при 90 К (а) и 300 К (б) на длине волны 625 нм. При 300 К зависимость $\Delta I(H)$ меняет знак ($H=400$ Э), при 90 К получен характерный «положительный» эффект с насыщением.

В спектре ФЛ примесных кристаллов ТЦ при 300 К наблюдаются полосы 580, 618, 675 нм и слабое плечо 535 нм (рис. 2, кривая 1), а при 90 К — полосы 562, 625, 688 нм и плечо 576 нм (рис. 2, кривая 2).

На рис. 3 представлены время-разрешенные спектры ФЛ кристаллов ТЦ с примесью ПЦ при 77 К. Кривые 1—4 отвечают различным временам задержки (10, 15, 20, 25 нс), измеренным относительно максимума лазерного импульса, и нормированы по полосе 557 нм. С увеличением задержки происходят значительные изменения в спектрах ФЛ: растет интенсивность полосы 630 нм, наблюдается ее некоторый сдвиг в коротковолновую сторону, увеличивается излучение на длине волны 618 нм, возле полосы 557 нм проявляется плечо 572 нм. Разностные спектры ФЛ легированных кристаллов ТЦ Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 получены вычитанием кривой 1 из кривых 2, 3, 4 соответственно (рис. 3, вставка).

Зависимость влияния магнитного поля на ФЛ, подобную представленной на рис. 2, б, наблюдали при комнатной температуре для кристаллов ТЦ с малой концентрацией примеси ПЦ в [3]. Как следует из [3], магнитный эффект пропадавал при 165 К. Такой результат можно понять качественно, если рассматривать механизмы распада синглетного экситона ТЦ и захваченного синглетного экситона ПЦ, деление которых носит активационный характер и является магниточувствительным. Предполагается, что синглет ПЦ делится на триплет ТЦ ($T_{1}^{ТЦ}$) и триплет ПЦ ($T_{1}^{ПЦ}$) [3].

По сравнению с примесными кристаллами ТЦ, которые исследованы в работе [3], изучаемые кристаллы ТЦ содержат концентрацию примеси ПЦ, большую примерно на порядок. Это приводит к изменению механизмов переноса энергии электронного возбуждения и другой зависимости $\Delta I(H)$ при 90 К (рис. 2, а). При этой температуре впервые наблюдается влияние магнитного поля на ФЛ легированных кристаллов ТЦ, полученное в виде «положительного» эффекта с насыщением (рис. 2, а; 625 нм). Зависимость

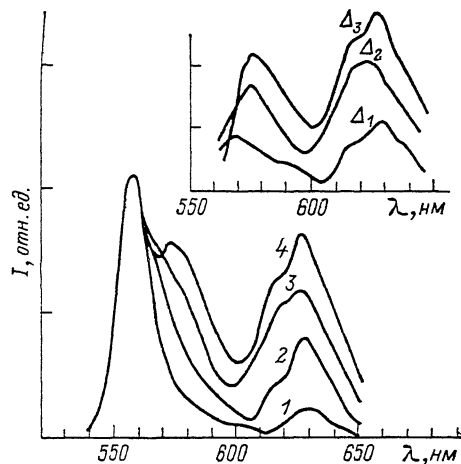


Рис. 3. Время-разрешенные спектры ФЛ примесных кристаллов ТЦ при 77 К.

1—4 соответствуют временам задержки 10, 15, 20, 25 нс. Δ_1 — Δ_3 — разностные спектры ФЛ.

является своеобразным индикатором проявления сверхтонкого взаимодействия (СТВ) коррелированных пар,¹ которыми в данном случае выступают первоначально генерированные синглетные экситоны с переносом заряда (1ЭПЗ). Модель ЭПЗ в приложении к возбужденным комплексам, образованным из различных молекул, позволяет описать экспериментальные данные, связанные с влиянием слабых магнитных полей на ФЛ смешанных кристаллов, а также объяснить насыщение эффекта с ростом H [5].

На релаксацию электронного возбуждения 1ЭПЗ существенно влияет обменное взаимодействие. Характерной величиной этого взаимодействия является расстояние R_0 , на котором обменная энергия становится равной энергии СТВ. Величину обменной энергии определяют по формуле [6]

$$J = 2J_0 \exp(-\alpha r), \quad (1)$$

где α — коэффициент, зависящий от природы атомов и равный $\sim 10^8 \text{ см}^{-1}$; J_0 — обменный интеграл на ван-дерваальсовском расстоянии; r — расстояние в коррелированной паре. Для органических полупроводников расстояние R_0 порядка 16 \AA .

Если начальное разделение r_0 в коррелированной паре, которой соответствует 1ЭПЗ , меньше характеристического расстояния R_0 , которое больше радиуса Онзагера r_c , то пара должна рекомбинировать в 1ЭПЗ [7] и влияние магнитного поля на релаксацию возбуждения 1ЭПЗ наблюдаться не будет. В другом случае, когда выполняется неравенство $R_0 < r_0 < r_c$, возможны 1ЭПЗ — 3ЭПЗ (триплетные ЭПЗ) переходы, обменное взаимодействие ослаблено, но сохраняется корреляция спинов. Наложение магнитного поля меняет вероятность перехода 1ЭПЗ — 3ЭПЗ . В отсутствие магнитного поля состояния 1ЭПЗ вырождены (T_- , T_+ , T_0) и возможен переход 1ЭПЗ на любой уровень. Магнитное поле снимает вырождение, переходы на T_+ , T_- запрещаются, уменьшая вероятность интер-

¹ Механизм СТВ был впервые предложен в работе [4].

комбинационной конверсии и обуславливая тем самым характерную «положительную» зависимость, наблюдаемую для кристаллов ТЦ с ПЦ при 90 К (рис. 2, а).

В работе [8] для тетратиотетрацена (ТТТ) показано, что при обменном взаимодействии меньше $6 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ на кривой магнитного эффекта перемены знака наблюдаться не должно, что и реализуется в примесных кристаллах ТЦ при 90 К (рис. 2, а). Отсюда следует, что расщепление уровней ЭПЗ мало и по энергии ¹ЭПЗ находятся близко с ³ЭПЗ.

В [9] утверждается, что «положительный» магнитный эффект (рис. 2, а; 90 К) свидетельствует, что пары ¹ЭПЗ более долгоживущие, чем ³ЭПЗ. Малое время жизни ³ЭПЗ, вероятно, обусловлено наличием эффективного канала их гибели.

Как известно, положение триплетного уровня ТЦ отвечает 1.27 эВ, а ПЦ — 0.95 эВ [10], что энергетически значительно ниже ¹ЭПЗ и ³ЭПЗ. Переход ³ЭПЗ на $T_{1\text{ТЦ}}$ и $T_{1\text{ПЦ}}$ разрешен по спину; очевидно, на них безызлучательно и гибнут ³ЭПЗ.

Очень существенной величиной является напряженность поля, которая отвечает половине предельного значения магнитного эффекта $H_{1/2}$. Для долгоживущих пар она определяется эффективной константой СТВ, а для короткоживущих пар, имеющих однородную ширину линии, — малым временем жизни. Время жизни ¹ЭПЗ можно определить по формуле [5]

$$\tau = \hbar / g\beta H_{1/2}, \quad (2)$$

где g — g -фактор электрона, β — магнетон Бора. Для $H_{1/2} = 50$ Э получаем $\tau = 1.15 \cdot 10^{-9}$ с.

Согласно вышеизложенному, радиус генерированных ¹ЭПЗ большой (порядка 16 Å), и только тогда по механизму СТВ наблюдается влияние магнитного поля на релаксацию возбуждения ¹ЭПЗ.

Такие ¹ЭПЗ, очевидно, образуются и при комнатной температуре, однако не являются определяющими в магнитном эффекте. О возникновении полярных состояний свидетельствует большая величина тушения ФЛ примесных кристаллов ТЦ с контактом Н₂О (рис. 1, кривая 3; вставка). Данное утверждение согласуется с выводами работы [11] для пленок ПЦ. В этой работе говорится, что энергетически вполне возможна ситуация, в которой под воздействием электрического поля границы раздела происходит уход электрона из нейтральной молекулы ПЦ на глубокий электроноакцепторный центр с образованием ¹ЭПЗ.

Полосы тушения 572 и 618 нм ФЛ примесных кристаллов ТЦ (рис. 1) вставка коррелируют во время-разрешенных спектрах (рис. 3, кривые 3, 4) — наблюдается локализация возбуждения в разностных спектрах ФЛ при 77 К, подтверждая их пространственную взаимосвязь. Полоса 572 нм обусловлена излучением из преддимерных состояний кристалла ТЦ [12], поэтому локализованные ¹ЭПЗ можно представить в виде (ТЦ ТЦ)⁺. . . . (ПЦ)⁻. Модель и возможность образования «подобных» состояний рассмотрена в работе [13].

Динамика ФЛ показывает, что генерированные ¹ЭПЗ локализованы на дефектных молекулах и примесной молекуле ПЦ (рис. 3). Предполагая равномерное распределение примеси ПЦ в кристалле с концентрацией $C = 10^{-3}$ М, можно оценить верхний предел начального расстояния ¹ЭПЗ, что составляет около 40 Å. По всей видимости, одна часть молекул ПЦ находится в области дефектов, где может находиться и молекула ТЦ, а другая часть замещает ТЦ (рис. 3, кривая 4; 77 К), что и приводит к образованию состояний вида (ТЦ ТЦ)⁺. . . (ПЦ)⁻.

Внешнее магнитное поле влияет на константу перехода ¹ЭПЗ — ³ЭПЗ и тем самым на излучение. При 90 К процесс излучательной дезактивации ¹ЭПЗ происходит в основном через молекулу ПЦ (как глубокую ловушку). Поэтому наблюдаемые изменения ФЛ под действием магнитного поля проявляются, как правило, на примесном излучении, обуславливая его

возгорание и слабую зависимость от магнитного поля полосы 562 нм (рис. 2, кривая 2', вставка а). В связи с этим меняется вид кривой магнитного эффекта, а магниточувствительное активационное деление синглетных экситонов ТЦ и ПЦ пропадает.

Часть возбуждения релаксирует через локализованные 1ЭПЗ в областях 572 и 618 нм (рис. 3, 77 К), что должно обуславливать задержки в появлении ФЛ. Времена задержки, определенные из кинетических измерений (в работе не приводятся), равны $(1.5-2) \cdot 10^{-9}$ с, что сравнимо с $\tau = 1.15 \cdot 10^{-9}$ с.

На основе изложенного можно сделать следующие выводы.

Подтверждено, что при 300 К ФЛ в области ПЦ обусловлена магниточувствительным делением синглетного экситона ПЦ. Предполагается возможность возбуждения 1ЭПЗ , радиус которых порядка 16 Å.

При 77 К дезактивация электронного возбуждения в основном происходит через локализованные 1ЭПЗ в области дефектов, создающих благоприятные условия образования преддимерных состояний, которые можно представить в виде $(ТЦ\ ТЦ)^+ \dots (ПЦ)^-$.

Время жизни 1ЭПЗ находится в пределах $(1.2-2) \cdot 10^{-9}$ с. Доказано, что 1ЭПЗ более долгоживущие, чем 3ЭПЗ , а уровни $T_1^{ТЦ}$ и $T_1^{ПЦ}$ являются, вероятно, эффективными каналами гибели 3ЭПЗ .

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Курик М. В., Пирятинский Ю. П. Физика молекулярных кристаллов. Киев, 1986. С. 96—106.
- [2] Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии: Пер. с англ. М., 1986. 482 с.
- [3] Geacintov N. E., Burgos J., Pope M., Strom C. // Chem. Phys. Lett. 1971. V. 11. N 4. P. 504—508.
- [4] Groff R. P., Merrifield R. E., Suna A., Avakian P. // Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. N 7. P. 429—431.
- [5] Зельдович Я. Б., Бучаченко А. Л., Франкевич Е. Л. // УФН. 1988. Т. 155. С. 3—42.
- [6] Замаев К. И., Молин Ю. Н., Саликов К. М. Спиновый обмен. Теория и физико-химические приложения. Новосибирск, 1977. 320 с.
- [7] Тютнев А. П., Ванников А. В., Мингалеев Г. С., Сасно В. С. Электрические явления при облучении полимеров. М., 1985. 176 с.
- [8] Каулач И. С., Рипс И. Б. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук. 1979. № 3. С. 53—61.
- [9] Франкевич Е. Л., Соколик И. А., Лымарев А. А., Раховская Т. В., Лазарева О. Л., Виноградов Г. А. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 12. С. 1670—1677.
- [10] Силиньш Э. А., Курик М. В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Рига, 1988. 329 с.
- [11] Каулач И. С., Холопова И. Ю. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук. 1989. № 1. С. 15—20.
- [12] Колендрицкий Д. Д., Курик М. В., Пирятинский Ю. П. // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. № 2. С. 281—289.
- [13] Ванников А. В., Гришина А. Д. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 12. С. 2056—2089.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
25 февраля 1991 г.