

- [1] Л о з а н с к и й Э.Д., Ф и р с о в О.Б. Теория искры. М.: Атомиздат, 1975.
- [2] С л и в к о в И.Н. Процессы при высоком напряжении в вакууме. М.: Энергоиздат, 1986.
- [3] М о л о ц к и й М.И. // ФТТ. 1977. Вып. 19. С. 642.
- [4] G r o t o v V.V., R o z n o A.G., R o m a n o v A.V. // Crys. Res. and Technol. 1984. Вып. 19. С. 557.
- [5] Г е р ш е н з о н Н.И., З и л п и м и а н и Д.О., М а н д ж г а л а д з е П.В., П о х о т е л о в О.А., Ч е л и д з е Э.Т. // ДАН СССР. 1986. Вып. 288. № 1. С. 75.
- [6] М о л о ц к и й М.И. // ФТТ. 1976. Вып. 18. С. 1763.
- [7] Р а й з е р Ю.П. Основы современной физики газоразрядных процессов. М.: Наука, 1980.
- [8] F l u n n R.T.G. // Proc. Phys. Soc. 1956. Вып. 69. С. 748.

Поступило в Редакцию  
23 мая 1989 г.

В окончательной редакции  
23 ноября 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 6

26 марта 1990 г.

05; 07

© 1990

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ БАРЬЕРА ШОТКИ НА ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ СИСТЕМЫ $Ag$ -ПЛЕНКА ТЕТРАЦЕНА

С.В. З а в а ц к и й, Ю.П. П и р я т и н с к и й

В последние годы заметно возрос интерес к использованию органических материалов как элементов молекулярной электроники [1]. В этой связи представляет интерес изучение влияния поверхности металлической пленки на фотоэлектронные свойства граничащей с ней молекулярной структурой. Известно [2], что учет границы среды приводит к появлению поверхностных состояний для различного рода квазичастиц – электронов, экситонов, фононов. На границе с металлом в молекулярных кристаллах наблюдается „металлическое” тушение экситонов [3], а также образование полярных мономолекулярных слоев [4].

В данной работе на основе анализа спектров время–разрешенной фотолуминесценции (ФЛ) изучено влияние металлического электрода на флуоресцентные состояния пленок тетрацена (Тц).

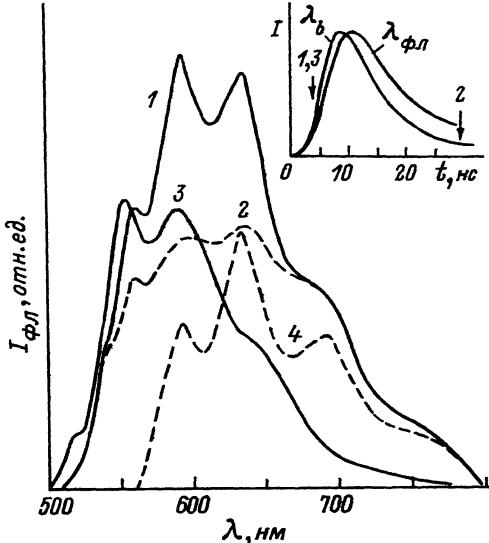


Рис. 1. Спектры ФЛ пленок Тi при  $T = 300$  К. 1, 2 - возбуждение со стороны свободной поверхности, 3 - через  $Ag$  - электрод, 4 - получен вычитанием кривой 3 из 1. На вставке показана форма лазерного импульса  $\lambda_{\text{л}}$  и кинетика ФЛ для  $\lambda_{\text{ФЛ}} = 590$  нм. Стрелками отмечены моменты времени регистрации спектров 1-3.

Пленки Тi, толщиной  $\sim 5$  мкм, получали термическим осаждением в вакууме  $10^{-6}$  Трр на охлажденные до 210 К кварцевые подложки. Сверху на слой Тi напылялся электрод из  $Ag$  толщиной  $\sim 10$  нм. ФЛ возбуждалась импульсами азотного лазера ( $\lambda_{\text{л}} = 337.1$  нм) длительностью 10 нс и мощностью в импульсе 3 кВт при 300 К. Коэффициент поглощения света для  $\lambda_{\text{л}}$  составлял  $K = 3 \cdot 10^4$  см $^{-1}$ . Измерительная стробоскопическая система позволяла записывать кинетику и спектры ФЛ с различным временем задержки  $t_{\text{з}}$  относительно максимума лазерного импульса и разрешением не хуже 0.1 нс.

На рис. 1 (жривые 1 и 2) приведены спектры ФЛ пленок Тi, записанные со стороны поверхности свободной от  $Ag$ . При малых  $t_{\text{з}}$  в спектре (кривая 1) наблюдается плечо при 540 нм и полосы с максимумами при 560, 595, 635 и 690 нм. Время жизни ФЛ, измеренное в максимумах указанных полос, составляло 1.5, 2.0, 2.0 и 2.5 нс, соответственно. С ростом  $t_{\text{з}}$  наблюдается непропорциональное изменение интенсивности полос ФЛ, что указывает на их связь с излучательными центрами различной природы. При больших  $t_{\text{з}}$  (кривая 2) спектр ФЛ становится почти бесструктурным.

Для пленок Тi, полученных термическим напылением на охлажденную подложку, характерно проявление в спектрах ФЛ мономер-

ного и эксимерного излучений [5]. Мономерное излучение, обусловленное аннигиляцией свободных и захваченных на дефекты мономерной природы френкелевских экситонов (ЭФ), в пленках Тц наблюдается короче 560 нм. Эксимерной ФЛ, наблюдаемой длинноволновой полосы 560 нм, предшествует захват ЭФ в преддимерные состояния. В поликристаллических пленках преддимерные области, представляющие собой несколько пар близко расположенных компланарных молекул, могут возникать в местах дислокационных дефектов на границе соприкосновения зерен [6]. Для совершенных сэндвичевых молекулярных структур время жизни эксимерной ФЛ гораздо больше мономерной, поскольку дипольный переход из нижайшего эксимерного состояния запрещен по симметрии. Для аморфных пленок Тц время жизни эксимерной ФЛ составляет  $\sim 65$  нс [7]. Запрет переходов из эксимерного состояния может нарушаться из-за несовершенства сэндвичевой структуры (частичное перекрытие плоскостей пары компланарных молекул) или взаимодействия с колебаниями решетки [8].

Наблюдаемое экспериментально аномально малое время жизни ФЛ пленок Тц в эксимерной области ( $\lambda_{ФЛ} > 560$  нм) свидетельствует о том, что природа полос 595, 635 и 690 нм связана с излучением из преддимерных мест, где расстояние между плоскостями сблизившихся молекул уже в основном состоянии меньше критического ван-дер-ваальсового 0.35 нм. Мономерные дефекты и преддимерные состояния в молекулярных пленках не являются независимыми центрами излучения, а пространственно связаны [6]. Молекулы Тц, расположенные в окрестности преддимерной пары действуют как мономерные ловушки. Можно также предположить, что в исследуемых поликристаллических пленках Тц наряду с локальными преддимерными состояниями, за которые отвечает бесструктурная часть спектра (рис. 1, кривая 2), в местах дислокационных дефектов образуются агрегаты из  $N$  плоскопараллельных молекул, которым можно приписать появление в спектре (рис. 1, кривая 1) относительно узких и интенсивных полос 595 и 635 нм. Кроме того, агрегация молекул должна приводить к делокализации возбуждения по всему агрегату и уменьшению времени жизни ФЛ. По этой причине структурная часть спектра наблюдается при малых  $t_3$ .

При возбуждении пленки Тц через напыленный на нее слой  $Ag$  наблюдается значительное тушение ФЛ в области излучения из преддимерных состояний, а также перестройка спектра в области мономерного излучения (рис. 1, кривая 3). В спектре ФЛ появляется новая полоса 522 нм, а сам спектр (полосы 555 и 588 нм) смещается в коротковолновую сторону по отношению к спектру пленки Тц без  $Ag$ , причем полосы 595 и 635 нм испытывают относительно большее тушение (рис. 1, кривая 4), чем полоса 690 нм. Время жизни ФЛ по всему спектру составляло 2 нс (см. вставку на рис. 1).

Изменения в спектрах ФЛ пленок Тц, возбуждаемых через  $Ag$  невозможно объяснить одним лишь взаимодействием синглетных

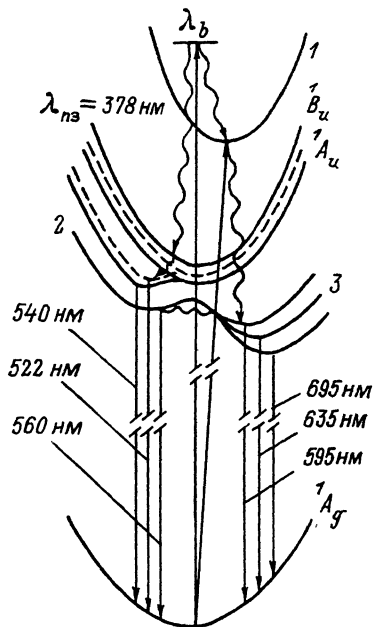


Рис. 2. Кривые потенциальных энергий основного и возбужденных состояний пленок Тс. Сплошные вертикальные линии – излучательные переходы, волнистые – безизлучательные. Пунктирной кривой показан энергетический уровень поверхностных состояний.

ЭФ с металлическим электродом, поскольку длина диффузионного смещения их при 300 К составляет 10 нм, а глубина проникновения света ( $\lambda_b = 337.1$  нм) в пленку  $L = \sqrt{k} \approx 3.3 \cdot 10^2$  нм, поэтому значительная часть ЭФ не достигает электрода. Влияние триплетных ЭФ исключается методикой измерения ФЛ.

Тушение ФЛ в объеме пленки на расстоянии  $l > 10$  нм от поверхности можно объяснить ионизацией полярных состояний – экситонов с переносом заряда (ПЗ) в сильном электрическом поле барьера Шотки. Ранее [9] было показано, что при возбуждении Тс в области ионизированных состояний ( $\lambda < 400$  нм) наблюдается сильное тушение эксимерной ФЛ электрическим полем. В спектрах возбуждения собственной фотопроводимости [10], а также спектрах возбуждения ФЛ ( $\lambda_p > 560$  нм) наблюдаются полосы с максимумами при 355 и 378 нм, которые можно связать с возбуждением локализованных ПЗ состояний. В этих ПЗ состояниях один из зарядов локализован на мономерном дефекте, который выступает в качестве донора, а второй – на паре молекул в преддимерном состоянии или агрегате из  $N$  молекул, выступающих в качестве акцептора электронов. В последнем случае вследствие

делокализации электрона по агрегату радиус ПЗ состояния увеличивается, чем облегчается его ионизация в электрическом поле барьера Шотки, и мы наблюдаем большее тушение ФЛ из  $N$  агрегатов (рис. 1, кривая 4).

Известно [9, 11], что в случае близости энергетических уровней нейтральных и полярных состояний наблюдается смешивание этих состояний. На рис. 2 представлено схематическое изображение кривых потенциальной энергии основного  $^1A_g$  и возбужденных состояний пленок Тц. Нижайшие зонные состояния ЭФ представлены термами  $^1A_u$  и  $^1B_u$ . Первоначально возбужденное локализованное ПЗ состояние (кривая 1) безызлучательно релаксирует в смешанное состояние 2-3. Кривая 2 отражает возбужденное состояние мономерного дефекта 560 нм, где главную долю составляет ЭФ компонента, а кривые 3 - нижайшие возбужденные состояния преддимерных пар или агрегатов, где преобладает ПЗ компонента. Электрическое поле барьера Шотки оказывает ионизирующее воздействие на состояние 1, что приводит к уменьшению заселенности состояний 2-3 и тушению ФЛ.

Вследствие высокой электронной поляризуемости металлического электрода наблюдается увеличение энергии поляризации носителей заряда Тц, что приводит к встречному загибу уровней проводимости Тц на границе с  $Ag$  [12]. Уменьшение энергетической щели между ионизированными состояниями до значений энергий нейтральных состояний приводит к существенному смешиванию этих состояний вблизи поверхности на расстоянии  $l < 5$  нм. Кроме тушения ФЛ, обусловленного ионизацией ЭФ, на границе  $Ag$  Тц могут возникать и поверхностные состояния. Появление новой полосы 522 нм и перестройка спектра ФЛ пленки Тц в области мономерного излучения при возбуждении через  $Ag$ -электрод подтверждают это предположение.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Рамбиди Н.Г., Замалин В.М. // Поверхность. 1986. № 8. С. 5-30.
- [2] Агранович В.М. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 11. С. 3684-3686.
- [3] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. 383 с.
- [4] Завацкий С.В., Куррик М.В., Пирятинский Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. Вып. 15. С. 297-302.
- [5] Peter L.M., Bässler H. // Chem. Phys. 1980. V. 49. n 1. P. 9-16.
- [6] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 7. С. 1011-1016.
- [7] Müller H., Bässler H., Vau-  
bel G. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 29. N 1.  
P. 102-105.

- [8] Крейг Д., Уолмсли С. Физика и химия твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1967. 511 с.
- [9] Курик М.В., Пирятинский Ю.П. В кн.: Физика молекулярных кристаллов, Сб. науч. трудов, Киев: Наукова думка, 1986. С. 96-106.
- [10] Жуков В.Д., Курик М.В., Пирятинский Ю.П., Цикора Л.И. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 4. С. 1030-1037.
- [11] Агранович В.М., Антонюк Б.П., Захидов А.А. // Изв. АН СССР, сер. физич. 1982. Т. 46. № 2. С. 355-361.
- [12] Twarowski A.J. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. N 3. P. 1458-1460.

Поступило в Редакцию  
17 сентября 1989 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 6

26 марта 1990 г.

01; 07

© 1990

## ГЕНЕРАЦИЯ ТЕМНЫХ СОЛИТОНОВ ИЗ ВКР-ШУМОВ

С.А. Гредескул, Ю.С. Кившарь

Одним из наиболее интересных наблюдаемых эффектов в одномодовых волоконных световодах (ОВС) является распространение оптических солитонных импульсов [1]. В частности, солитоны могут генерироваться в процессе каскадного вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) [2]. Необходимым условием формирования таких солитонов является наличие отрицательной хроматической дисперсии ОВС, которая компенсируется нелинейным самовоздействием. В последнее время проводятся активные исследования динамики оптических импульсов в ОВС в области положительной дисперсии, где, как известно, могут существовать стационарные провалы огибающей в виде „темных“ солитонов. Целенаправленные эксперименты позволили непосредственно наблюдать темные солитоны в ОВС на фоне „светлых“ импульсов [3, 4]. В отличие от светлых солитонов [5], генерация темных солитонов может быть осуществлена беспороговым образом [6], что обуславливает ряд особенностей их динамики. В частности, с возможной генерацией темных солитонов авторы работы [7] связывают характерную структуру излучения ВКР в области положительной дисперсии. Как известно, ВКР развивается из спонтанных шумов, поэтому в