

06.2; 06.3; 07

© 1992

ФЛОУРЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ ТЕТРАЦЕНА, ГРАНИЧАЩИХ С Ag -ЭЛЕКТРОДОМ

Ю.П. Пирятинский, С.В. Завацкий,
М.К. Хоменко

В работах [1-4] сообщалось о необычных свойствах тонкопленочных М-Д-М структур на основе органических полупроводниковых материалов, которые могут найти применение в качестве функциональных элементов в молекулярной фото- и микроэлектронике (антрацен [1, 2], тетрацен [3], аминопроизводные динафтила и дифенила [4]). Обнаружено, что в мономолекулярных органических слоях на границе с металлом (Ag , Al) возникают сильные локальные электрические поля [3, 4], которые при оптическом возбуждении М-Д-М структур приводят к нарушению молекулярной симметрии [5], смешиванию нейтральных молекулярных и полярных с переносом заряда (ПЗ) состояний с увеличением силы осциллятора перехода последних [6] и появлению донорно-акцепторных комплексов в пограничном слое [7]. Существенное изменение микроскопически индуцированных дипольных моментов приповерхностных молекул приводит к значительным изменениям макроскопической поляризации границы металл-диэлектрик и возникновению поверхностных пиро- и фотодиэлектрических эффектов [1, 2, 4].

В настоящей работе методом флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением исследованы М-Д-М структуры, у которых в качестве диэлектрических слоев использованы пленки тетрацена (Тц), обладающие значительно большей молекулярной поляризуемостью ($\sim 10^2$) по сравнению с антраценом и высоким квантовым выходом ПЗ состояний [8], что приводит к значительному усилению указанных выше явлений и проявлению существенного влияния металлического Ag -электрода на излучательные состояния Тц.

Исследовалась кинетика и мгновенные спектры быстрой (БФ) и замедленной (ЗФ) флуоресценции пленок Тц, полученных по методике [3], при освещении со стороны свободной поверхности Тц и через полупрозрачный слой Ag . Для возбуждения БФ и ЗФ использовался азотный лазер ЛГИ-21 с $\lambda_{803} = 337.1$ нм, $t_{803} = 10$ нс на полувысоте и мощностью 5 кВт. Спектры записывались в различные моменты времени задержки t_3 относительно максимума лазерного импульса ($t_3 = 0$) (рис. 1, вставка). При записи спектров БФ t_3 изменялось от -7 до 20 нс, а ЗФ - от 0.1 до 1000 мкс. Подробности методик изложены в [9, 10]. Измерения выполнены при 77 К.

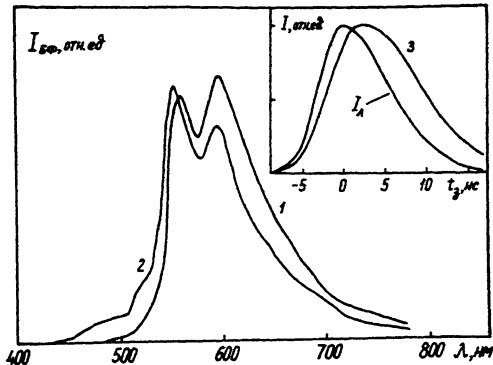


Рис. 1. Мгновенные спектры БФ пленки Тл при 77 К: 1 - возбуждение со стороны свободной поверхности; 2 - через Ag -электрод, $t_3 = -5$ нс. I_{λ} - форма лазерного импульса ($\lambda_{\text{воз}} = 337.1$ нм), 3 - кинетика затухания БФ для $\lambda \geq 555$ нм и $T = 77$ К.

В спектрах БФ пленок Тл при освещении свободной от Ag поверхности при 300 К наблюдаются полосы при 560, 595, 635, 690 и 735 нм. При понижении температуры до 77 К интенсивность длинноволновых полос ($\lambda > 560$ нм) уменьшается (рис. 1, кривая 1) и в спектрах БФ можно выделить полосы 557 и 597 нм. Время жизни $\tau_{\text{БФ}}$ в максимумах этих полос возрастает до 4.0 нс, а в спектральной области $\lambda < 550$ нм - до 3.5 нс. Изменение t_3 в пределах 20 нс не приводит к существенным изменениям в спектре.

При возбуждении пленок Тл через напыленный на них слой Ag в структуре спектров и кинетике БФ при 77 К наблюдаются следующие изменения (рис. 1, кривые 2 и 3): 1. С коротковолновой стороны спектра появляются новые полосы 495 и 522 нм и излучение Тл начинается около 450 нм; 2. В области $\lambda > 550$ нм структура спектра подобна флуоресценции «стабильного димера» Тл [11] и в спектре можно выделить интенсивные полосы 533, 598 нм и слабое «плечо» при 540 нм; 3. Время жизни БФ в максимумах указанных полос (кривая 3) составляет 4.5 нс; 4. Как и при 300 К [3] наблюдается дополнительное тушение в области излучения из преддимерных состояний.

На рис. 2 представлены разрешенные во времени спектры 3Ф пленок Тл, измеренные при 77 К от свободной (кривая 1) и с напыленным слоем Ag (кривые 2-5) поверхностей. Как видно из рисунка, при малых временах t_3 (кривая 2) в спектрах 3Ф, как и в спектрах БФ, появляются новые полосы при 440, 460, 478 и 505 нм. С ростом t_3 относительная интенсивность этих полос уменьшается (кривые 3-5), и спектр становится бесструктурным. Кинетика затухания 3Ф может быть представлена выраже-

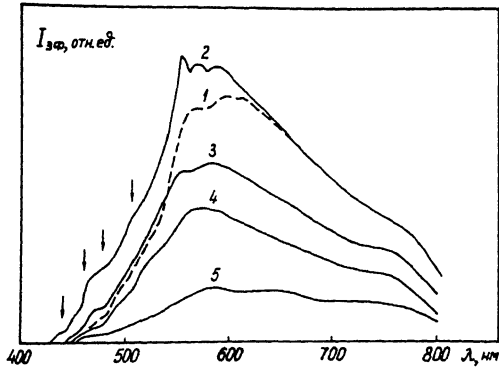


Рис. 2. Мгновенные спектры 3Ф пленки Тс при 77 К: 1 - возбуждение со стороны свободной поверхности; 2-5 - через Ag -электрод; $t_3=1$ (1, 2), 10 (3), 100 (4) и 1000 мкс (5).

нием $I_{3\phi}(\lambda, t) = \sum_{i=1}^3 I_i(\lambda) \exp(-t/\tau_i)$, где для $\lambda < 520$ нм

при освещении свободной поверхности Тс можно выделить три компоненты излучения $\tau_{1-3} = 9.0, 340$ и 930 мкс. При освещении пленок через Ag -электрод кинетика затухания 3Ф изменяется: для $\lambda = 450$ нм $\tau_{1-3} = 5.9, 340$ и 930 мкс; для $\lambda = 460$ нм, $\tau_{1-3} = 7.3, 340$ и 930 ; для $\lambda = 490$ нм $\tau_{1-3} = 8.6, 340$ и 930 мкс; для $\lambda = 520-700$ нм $\tau_{1-3} = 8.7, 340$ и 930 мкс.

Считается [12], что спектры флуоресценции (ФЛ) пленок Тс обусловлены излучением молекулярных возбуждений - синглетных экситонов Френкеля (ЭФ), локализованных на мономерных ($\lambda < 560$ нм) и преддимерных ($\lambda > 560$ нм) дефектах. Для пленок Тс, полученных термическим напылением на охлажденные до 80-220 К подложки, спектр ФЛ можно представить суперпозицией двух гауссианов с центрами около 18500 и 17850 см^{-1} и широкой эксимерной полосы с максимумом при 16400 см^{-1} [12]. Полоса 18500 см^{-1} (540 нм) появляется в спектрах ФЛ пленок Тс, приготовленных при $T_n > 140$ К, и связывается с излучением кристаллических областей субмикроскопических размеров, а полоса 17850 см^{-1} может быть связана с излучением мономерных дефектов.

Таким образом, полосы, наблюдаемые в спектрах БФ и 3Ф, с коротковолновой стороны при освещении пленок Тс через напыленный на них слой Ag не могут быть связаны с излучением синглетных ЭФ или попарной аннигиляцией триплетных ЭФ. По энергии они расположены выше чисто электронных переходов в состоянии синглетных ЭФ высокотемпературной (19080 см^{-1}) и низкотемпературной (18690 см^{-1}) модификаций монокристаллов Тс, определенных по спектрам отражения [13], и попадают в область возбуждения ПЗ состояний. Для монокристаллов Тс нижайшим экситонам

с переносом заряда (ЭПЗ) соответствующей энергии переходов 21780, 22830 и 25090 см⁻¹ [8]. Локализация (автолокализация) ЭПЗ за счет взаимодействия с внутримолекулярными колебаниями может приводить к понижению энергии переходов ЭПЗ на 0.3 эВ [14]. Сила осциллятора переходов в ЭПЗ состояния определяется смешиванием их с сильными ЭФ переходами и заимствованием у них некоторой доли осциллятора перехода. По-видимому, примесь ЭФ состояний к ЭПЗ делает возможным наблюдать полосы ЭПЗ по спектрам электропоглощения [15] и определяет их силу осциллятора перехода $f = (0.2-3.0) \cdot 10^{-2}$. С другой стороны, малая сила осциллятора перехода приводит к достаточно большим временам жизни ЭПЗ ($\tau \sim 1/f$), что позволяет методами спектроскопии с временным разрешением выделять их на фоне ЭФ излучения с малым $\tau_{фл}$. На величину смешивания ЭПЗ и ЭФ состояний существенное влияние оказывают внешние электрические поля. В этом случае, когда энергии этих состояний близки, смешивание будет максимальным [16].

Появление новых полос в спектрах БФ и ЗФ пленок Тц, граничащих с Ag-электродом, может быть связано с возникновением сильных электрических полей, обусловленных: 1) наличием в структуре пленок Тц аморфной и кристаллической фаз, на границе которых локализуются заряды; 2) шероховатостью и неоднородностью по толщине напыленного на пленку Тц прозрачного Ag-электрода, который из-за малой толщины (~ 5 нм) и растрескивания пленки вследствие фазовых превращений в Тц при охлаждении от 300 до 77 К, имеет структуру, близкую к островковой. Островковая металлическая пленка, напыленная на диэлектрическую подложку, индуцирует ряд аномальных оптических свойств (гигантское комбинационное рассеяние и люминесценция, аномальное увеличение поглощения [17]). Одной из причин влияния островковых Ag-пленок на оптические свойства Тц является возможность значительного увеличения локального электромагнитного поля внутри и вблизи ограниченных по размерам ($d < \lambda$) металлических частиц. Наряду с известными механизмами усиления электромагнитного поля [17] локальные электрические поля будут приводить к сильному смешиванию ЭФ и ЭПЗ состояний и увеличению силы осциллятора перехода последних, поскольку коллективные электронные возбуждения в Ag попадают в область возбуждения ПЗ состояний Тц. Конкуренция механизмов усиления и металлического тушения приводит также к различиям в $\tau_{БФ}$ и $\tau_{ЗФ}$.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] З а в а ц к и й С.В., К у р и к М.В., П и р я т и н - с к и й Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 5. С. 297-302.
- [2] P i r y a t i n s k y Yu.P., K y r i k M.U., Z a v a t s k y S.U. // J. Molec. Electronics. 1989. N 5. P. 99-102.

- [3] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 6. С. 20-25.
- [4] Пирятинский Ю.П., Чаянов Б.А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 3. С. 840-846.
- [5] Глушков Е.Я. // ФТТ. 1989. Т. 30. № 6. С. 95-99.
- [6] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 9. С. 62-66.
- [7] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. // Поверхность. 1990. № 10. С. 69-75.
- [8] Bounds P.J., Siebrand W., Eisenstein I., Munn R.W., Peterlenz P., // Chem. Phys. 1985. V. 95. N 1, 2. P. 197-212.
- [9] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 7. С. 1011-1016.
- [10] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П., Чаянов Б.А. // УФЖ. 1986. Т. 31. № 7. С. 1003-1009.
- [11] Fannone A., Scott W. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 171. N 5, 6. P. 569-574.
- [12] Peter G., Bässler H. // Chem. Phys. 1980. V. 49. N 1. P. 9-16.
- [13] Kolendritskii D.D., Kurik M.U., Piryatinski Yu.P. // Phys. Stat. Sol. (B). 1979. V. 91. N 2. P. 741-751.
- [14] Силиньш Э.А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Рига: Зинатне, 1978. 344 с.
- [15] Sebastian L., Weister G., Bässler H. // Chem. Phys. 1981. V. 61. N 1, 2. P. 125-135.
- [16] Peterlenz P., Peterlenz B. // Phys. Stat. Sol. (B). 1977. V. 81. N 1. P. 49-56.
- [17] Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга и Т. Фургака / Пер. с англ. под ред. В.М. Аграновича. М.: Мир, 1984. 407 с.

Поступило в Редакцию
15 декабря 1991 г.