

05.2; 07; 11

© 1991

ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И УСИЛЕНИЕ  
ЭКСИТОННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА ГРАНИЦЕ  
МЕТАЛЛ ( $Ag$ )-ПЛЕНКА АНТРАЦЕНА

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

В [1, 2] сообщалось о необычных свойствах тонкопленочных молекулярных структур ( $Ag-A-Ag$ ) на основе антрацена (А), полученных термическим напылением в вакууме на охлажденную подложку. В этих структурах при импульсном лазерном возбуждении в интервале температур 4,2–15 К наблюдались значительные по величине ( $\sim 3 \cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup>) поверхностные пиро- и фотодиэлектрические эффекты. Наносекундная компонента пиро- и фотодиэлектрического откликов коррелировала с динамикой экситонных процессов, протекающих в пленках А [3]. Появление быстрой компоненты отклика однозначно нельзя связать с изменением величины поверхностного заряда [4], а, следовательно, и высоты потенциального барьера вследствие нагрева электрода или изменения потока экситонов к поверхности А. Наблюдаемые эффекты можно связать со значительным изменением электронной поляризации при термическом нагреве или оптическом возбуждении молекул А [1, 5]. Появление указанных эффектов в молекулярных кристаллах с центросимметричными молекулами или дисперсных структурах на их основе обусловлено нарушением симметрии молекул в приповерхностной области [3–5], образованием полярных состояний на границе с  $Ag$ -электродом [1, 2].

Для обнаружения и исследования новых электронных состояний, образующихся на границе раздела  $Ag-A$ , нами была использована методика флуоресцентной спектроскопии с наносекундным разрешением [3]. Исследуемые структуры получали последовательным вакуумным напылением пленок А ( $d \sim 5$  мкм) и полупрозрачных  $Ag$ -электродов ( $d \sim 5$  нм) на охлажденные до 210 К кварцевые подложки. Возбуждение флуоресценции (ФЛ) осуществлялось импульсами азотного лазера ЛГИ-21 ( $\lambda_B = 337.1$  нм,  $\tau_B = 10$  нс,  $I_B = 10^{21}$  фотон/см<sup>2</sup>·с,  $N_B = 3$  кВт). Временное разрушение установки было не хуже 0.1 нс. Изучены кинетика и спектры ФЛ, измеренные с различным временем задержки ( $t_3$ ) относительно максимума ( $t_3 = 0$ ) лазерного импульса.

В интервале температур 4.2–300 К спектры и время жизни ФЛ ( $\tau_{ФЛ}$ ) пленок А, измеренные при возбуждении со стороны свободной поверхности и через напыленный слой  $Ag$ , отличались между собой. Наибольшие различия наблюдались в спектрах,

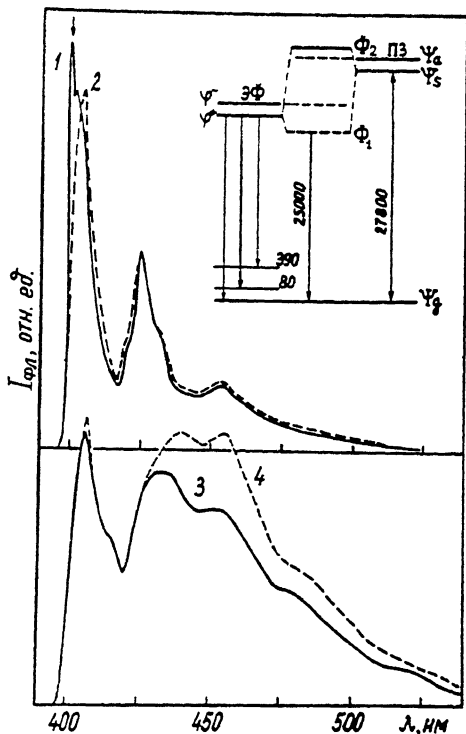


Рис. 1. Разрешенные во времени спектры ФЛ ( $T=4.2$  К), измеренные при освещении пленки А через слой  $Ag$  (кривые 1, 3) и со стороны свободной поверхности (кривые 2, 4) в моменты времени  $t_3 = -7$  нс (1, 2) и  $t_3 = 12$  нс (3, 4). На вставке приведена диаграмма энергетических уровней, отражающая смешивание ЭФ и ПЗ состояний вблизи границы  $Ag-A$ .  $|\phi_1\rangle = a|\varphi^+\rangle - b|\psi_s\rangle$ ,  $|\phi_2\rangle = b|\varphi^+\rangle + a|\psi_s\rangle$ ;  $|\varphi^+\rangle$ ,  $|\psi_s\rangle$  - симметричные волновые функции чистых ЭФ и ПЗ-состояний,  $|\psi_a\rangle$  - антисимметричная волновая функция. Энергия переходов дана в  $см^{-1}$ .

записанных при малых временах задержки ( $t_3 < 0$ ) в области длин волн  $\lambda < 415$  нм. При больших задержках ( $t_3 > 10$  нс) вид спектров ФЛ не зависел от состояния поверхности пленки А.

На рис. 1 приведены спектры ФЛ, измеренные при 4.2 К в моменты времени  $t_3 = -7$  (кривые 1, 2) и 12 нс (кривые 3, 4). При возбуждении пленки А через напыленный слой серебра в спектре (кривая 1) в начальные моменты времени наблюдаются полосы 400 и 402 нс, которые отсутствуют в спектрах излучения, регистрируемых от свободной поверхности пленки (кривая 2). В последнем случае спектр начинается с интенсивной

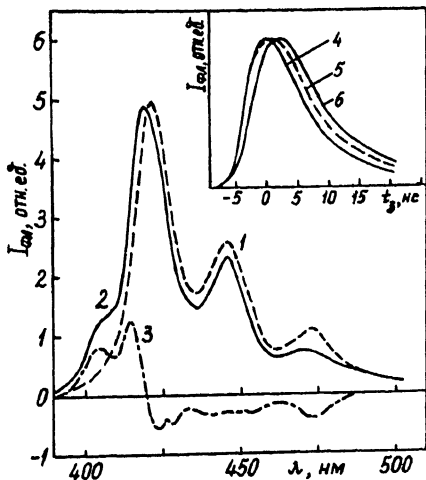


Рис. 2. Разрешенные во времени спектры ФЛ, измеренные при 300 К в момент времени  $t_3 = -7$  нс при освещении свободной (кривая 1) и через слой  $Ag$  (кривая 2) поверхности пленки А. 3 – разностный спектр. На вставке: 4 – форма возбуждающего импульса; 5, 6 – кинетика ФЛ на длине волны 404.7 нм при освещении свободной и через слой  $Ag$  поверхности пленки А соответственно.

полосы 405 нм, которая с ростом  $t_3$  трансформируется в полосу 406.5 нм (кривая 4). При повышении температуры до 77 К в спектрах ФЛ пленок А, возбуждаемых через  $Ag$  (при  $t_3 = -7$  нс, кроме максимума 400 нм появляется еще полоса 404.7 нм, которая не наблюдается в спектрах ФЛ, полученных от свободной поверхности А.

На рис. 2 приведены спектры ФЛ, измеренные при 300 К от свободной (кривая 1) и с напыленным слоем  $Ag$  (кривая 2) поверхностей А. Кривая 3, полученная вычитанием кривой 1 из кривой 2 (разностный спектр  $\Delta I_{\phi L}$ ), отражает относительные изменения в спектре излучения пленки А при напылении тонкого слоя  $Ag$ . Видно, что напыление  $Ag$  приводит к появлению полос 404.7, 414 нм и уменьшению интенсивности ФЛ в области  $\lambda > 420$  нм. Появление полосы 404.7 нм можно также рассматривать как усиление колебательной полосы ( $390 \text{ см}^{-1}$ ), которая наблюдается в спектрах ФЛ монокристаллов антрацена.

Анализ спектров ФЛ пленок А без слоя  $Ag$  показывает, что при высоких температурах они подобны спектрам тонкого монокристалла А, деформированного за счет посадки на оптический контакт с кварцевой подложкой. При 4.2 К в спектрах ФЛ пленок, измеренных при малых временах задержки (рис. 1, кривая 2), наблюдается очень слабое излучение свободных экситонов Френкеля (ЭФ) и интенсивное – локализованных на мономерных структурных дефектах, расположенных по энергии ниже дна экситонной зоны ( $\omega_0 = 25100 \text{ см}^{-1}$ ) на 260, 500 и 1650  $\text{см}^{-1}$  (соответственно полосы 402.5, 406.5, 426.4 нм). При увеличении  $t_3$  (кривая 4) в спектрах ФЛ при низких температурах преобладают излучение из преддимерных состояний (полосы 443, 455, 475 и 510 нм) [3], с временем жизни  $\tau_{\phi L} \sim 5.5$  нс. Рентгеноструктурные исследования пленок аценов [6], напыленных на охлажденные подложки, показали, что они квазиаморфны в смысле

дальнего порядка и имеют ближний порядок с попарной упаковкой молекул, аналогичной упаковке молекул в кристалле. Длина когерентности такой упаковки составляет 4–5 постоянных решетки в  $ab$ -плоскости, вследствие чего электронные спектры пленок и кристаллов подобны.

Из эксперимента следует, что напыление тонкого слоя  $Ag$  на пленку А приводит к появлению в спектрах ФЛ новых полос (или усилению некоторых полос, проявляющихся в спектрах кристаллов) 400, 402, 404.7 и 414 нм; изменению кинетики затухания ФЛ (см. вставку на рис. 2, кривые 5, 6); уменьшению интенсивности ФЛ из преддимерных состояний (см. рис. 1, кривая 3; рис. 2, кривая 3).

Изменения в спектрах излучения пленок А, наблюдаемые при возбуждении и регистрации ФЛ через полупрозрачный  $Ag$ -электрод, по-видимому, можно объяснить усилением электромагнитных полей падающего и излученного света за счет возбуждения коллективных электронных резонансов в  $Ag$  [7]. Этому благоприятствует малая толщина слоя  $Ag$  ( $\sim 5$  нм) и его неоднородное распределение по поверхности (шероховатости), а также структурное расположение молекул в пленке А, обусловленное температурой подложки (210 К) при напылении. Кристаллиты вблизи металлического электрода ориентированы параллельно  $ab$ -плоскости в направлении максимальной поляризуемости молекул А.

В процессе термализации ЭФ при возбуждении А светом с частотой  $\omega_0$  в результате быстрых процессов релаксации по энергии ЭФ накапливаются вблизи дна экситонной зоны. При низких температурах здесь образуется узкое распределение ЭФ по энергии [8], которые могут резонансно взаимодействовать с плазмонами  $Ag$ . Это взаимодействие приводит к усилению ФЛ и комбинационного рассеяния на колебаниях 80 и 390  $\text{см}^{-1}$  молекул А (полосы 400 и 404.7 нм). Появление полосы 402 нм может быть связано с усилением ФЛ молекул, которые имеют у поверхности компланарное расположение [3]. Такие молекулы могут эффективно взаимодействовать с  $Ag$ , образовывать слабые комплексы с переносом заряда (ПЗ) в основном состоянии и способствовать возникновению фотодиэлектрического эффекта [1, 2].

Из теоретических расчетов [9], проведенных для кристаллов А, следует, что в сильных локальных электрических полях вблизи  $Ag$ -электрода возможно эффективное смешивание нейтральных ЭФ и состояний с ПЗ. Диаграмма смешивания состояний представлена на вставке рис. 1. Согласно [9], ниже дна экситонной зоны образуется ПЗ состояние со значительной силой осциллятора перехода. Энергетически этому переходу может соответствовать в спектрах ФЛ полоса 400 нм, усиленная за счет значительных локальных электрических полей на поверхности  $Ag$ . Этот вывод подтверждается исследованиями спектров возбуждения фотопроводимости  $Ag$ -А- $Ag$ -структур при 4.2 К, где важную роль играют полярные состояния. Здесь также наблюдается полоса 400 нм [10].

## С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Завацкий С.В., Курик М.В., Пирятинский Ю.П. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. В. 5. С. 297-302.
- [2] Piryatinsky Yu.P., Kurik M.V., Zavatsky S.V. // J. Molec. Electronics. 1989. N 5. P. 99-102.
- [3] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. // УФЖ. 1985. Т. 30. № 7. С. 1011-1016.
- [4] Блинов Л.М., Ермаков С.В., Королев Л.М. // ФТТ. 1972. Т. 14. В. 11. С. 3671-3673.
- [5] Глушко Е.Я. // ФТТ. 1989. Т. 30. В. 6. С. 95-99.
- [6] Eirmann R., Parkinson G.M., Bässler H., Thomas J.M. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. N 7. P. 544-551.
- [7] Гигантское комбинационное рассеяние / Под ред. Р. Ченга и Т. Фуртака. Пер. с англ. под ред. В.М. Аграновича. М.: Мир, 1984. 407 с.
- [8] Видмонт Н.А., Максимов А.А., Тартаковский Н.И. // ФТТ. 1982. Т. 24. В. 5. С. 1384-1389.
- [9] Petelenz P., Petelenz B. // Phys. Stat. Sol. (B). 1977. V. 81. N 1. P. 49-56.
- [10] Завацкий С.В., Пирятинский Ю.П. // Поверхность. 1990. № 10. С. 69-75.

Поступило в Редакцию  
1 марта 1991 г.