

УДК 539.0 : 539.1

ВЛИЯНИЕ СМЕШИВАНИЯ ЭКСИТОННЫХ И ИОНИЗИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОПРОВОДИМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ПЕНТАЦЕНА

Ю. П. Пирятинский

В интервале температур 4.2—300 К измерены спектры поглощения и фотопроводимости монокристаллов пентацена в естественном и поляризованном свете. Показано, что измеренные спектры удовлетворительно объясняются исходя из теоретических представлений о смешивании нейтральных и ионизированных состояний. Переходы в ионизированные состояния наблюдаются за счет заимствования силы осциллятора у сильных экситонных переходов. Рассмотрено влияние локальных электрических полей на смешивание нейтральных и ионизированных состояний.

Для органических молекулярных кристаллов собственные процессы фотогенерации свободных носителей заряда (НЗ) происходят через промежуточное ионизированное экситонное состояние с переносом заряда (ПЗ), представляющее собой связанную кулоновским полем на ближайших узлах решетки электрон-дырочную пару. Одним из критериев образования ПЗ состояний считается полевая зависимость квантового выхода фотогенерации НЗ по механизму Онзагера [1-4].

Сам механизм оптического возбуждения ПЗ состояний в однокомпонентных молекулярных кристаллах антраценового типа изучен слабо. Наиболее часто рассматривается модель автоионизации нейтральных молекулярных возбуждений [3, 4]. В последнее время для таких молекулярных кристаллов, как тетрацен и пентацен, предпочтение отдается прямому оптическому возбуждению ПЗ состояний [5-11]. В [10-12] показано, что симметрия кристаллов подобного типа допускает кристаллическое смешивание нижайших ионизированных состояний с нейтральными экситонными состояниями типа Френеля (ЭФ), имеющими одинаковую величину волнового вектора. Наиболее важным здесь является то, что вследствие смешивания состояний запрещенные правилами отбора ПЗ переходы заимствуют некоторую силу осциллятора у сильных ЭФ переходов и становятся оптически наблюдаемыми. В этой модели как сам спектр возбужденных состояний, так и сила осциллятора ПЗ перехода зависят от интенсивности и энергетического положения высших возбужденных состояний. На величину смешивания состояний наиболее существенное влияние чаще всего оказывает взаимодействие со вторым и третьим электронными переходами, а также с внутримолекулярными колебаниями. Кроме того, на величину смешивания состояний можно оказывать существенное влияние через внешние электрические поля [5-8].

В отличие от кристаллов антрацена, у которых интенсивность ПЗ переходов слабая [9] и они маскируются на фоне сильных электронно-колебательных ЭФ переходов, для кристаллов пентацена (ПЦ) уже в основном состоянии из-за больших размеров π -электронной системы имеется тенденция к переносу электрона на соседнюю молекулу и она существенно возрастает в возбужденном состоянии. Теоретические расчеты [10] показывают, что для кристаллов ПЦ вследствие смешивания ПЗ состояний

только лишь с первым и третьим электронными переходами интенсивность ПЗ переходов в спектре поглощения становится преобладающей и их можно изучать методами обычной спектроскопии.

Для выяснения вклада ПЗ состояний в электронные переходы и их роли в фотогенерации НЗ изучены низкотемпературные спектры поглощения и возбуждения фотопроводимости ФП монокристаллов ПЦ, которые затем сравниваются с имеющимися в литературе теоретическими расчетами спектра возбужденных состояний ПЦ [10-13]. Рассмотрено влияние локальных электрических полей зарядов на спектры ФП и смешивание ЭФ и ПЗ состояний.

Результаты эксперимента и их обсуждение

1) Спектры поглощения монокристаллов ПЦ. Исследование спектров поглощения и ФП проведены на монокристаллах, выращенных методом сублимации в инертной атмосфере из ПЦ, очищенного многократной перекристаллизацией. Монокристаллы ПЦ имели хорошо развитую $\{ab\}$ плоскость и их толщина была порядка $d = 0.3 \div 50$ мкм.

Спектры поглощения измерялись при нормальном падении света на $\{ab\}$ плоскость кристалла естественного или линейно-поляризованного света для a - и b -поляризаций. Измерения проведены на автоматизированном спектральном комплексе КСВУ-6.

При измерениях спектров поглощения в поляризованном свете кристалл помещался между двумя скрещенными поляризаторами и ориентировался на нулевой сигнал по прошедшему свету в области прозрачности ПЦ. После этого поляризаторы выставлялись для измерения спек-

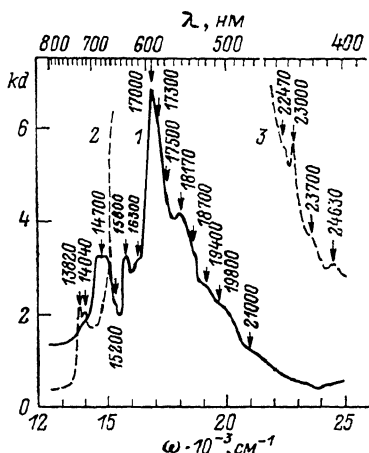


Рис. 1. Спектры поглощения тонкого (1) $d = 0.3$ мкм, посаженного на оптический контакт с кварцевой подложкой, и толстого (2, 3) $d = 2$ мкм, «свободно» закрепленного кристаллов ПЦ, измеренные в естественном свете при 4.2 К.

тров поглощения света, поляризованного параллельно, а затем и перпендикулярно к b -оси кристалла (b - и a -поляризации соответственно). На рис. 1, 2 приведены спектры поглощения тонкого ($d = 0.3$ мкм), находящегося на оптическом контакте с кварцевой подложкой, и толстого, «свободно» закрепленного, монокристаллов ПЦ, измеренных при 4.2 К в естественном и поляризованном свете.

В спектрах поглощения тонкого кристалла ПЦ, измеренных в естественном свете, в области первого S_1 электронного перехода (симметрия 1L_u) при 4.2 К можно выделить полосы с максимумами при 14 700, 15 800, 17 000, 18 170, 19 400 см^{-1} (рис. 1, кривая 1), а при 300 К — 14 800, 15 880, 17 100, 18 300 и 19 500 см^{-1} (рис. 3, кривая 4). Видно, что максимумы полос поглощения при 4.2 К смещены в длинноволновую сторону примерно на 100—150 см^{-1} по сравнению с их положением при 300 К.

В спектрах поглощения тонкого кристалла, измеренных при 4.2 К в поляризованном свете (рис. 2, кривые 1, 2), наблюдается тонкая структура. Наиболее интенсивные полосы спектра имеют максимумы при 14 700, 16 300, 16 750, 17 040, 17 240, 17 400, 18 050, 18 260, 18 750, 19 000, 19 250, 19 600, 20 000, 21 600, 22 100, 23 200, 24 300 и 26 300 см^{-1} для b -поляризации и 15 820, 17 040, 17 400, 17 700, 18 500, 19 100, 19 750, 21 100 см^{-1} для a -поляризации. Полосу 23 200 см^{-1} можно отнести к началу перехода в S_2 -состояние. Кроме того, в спектре поглощения для

b -поляризации наблюдается интенсивная полоса $27\,700\text{ см}^{-1}$, которую можно связать с переходом в S_3 -состояние. Коэффициент поглощения в максимуме наиболее интенсивной чисто электронной полосы $14\,700\text{ см}^{-1}$ b -компоненты спектра S_1 -перехода при 4.2 К порядка $2.2 \cdot 10^5\text{ см}^{-1}$, центр тяжести этой полосы находится при $14\,750\text{ см}^{-1}$. Сила осциллятора перехода, вычисленная по формуле [3]

$$f = (4.39 \cdot 10^{-9}/n_0) \int K(\omega) d\omega,$$

где n_0 — показатель преломления среды, ω — волновое число в см^{-1} , для чисто электронных переходов b - и a -поляризаций соответственно

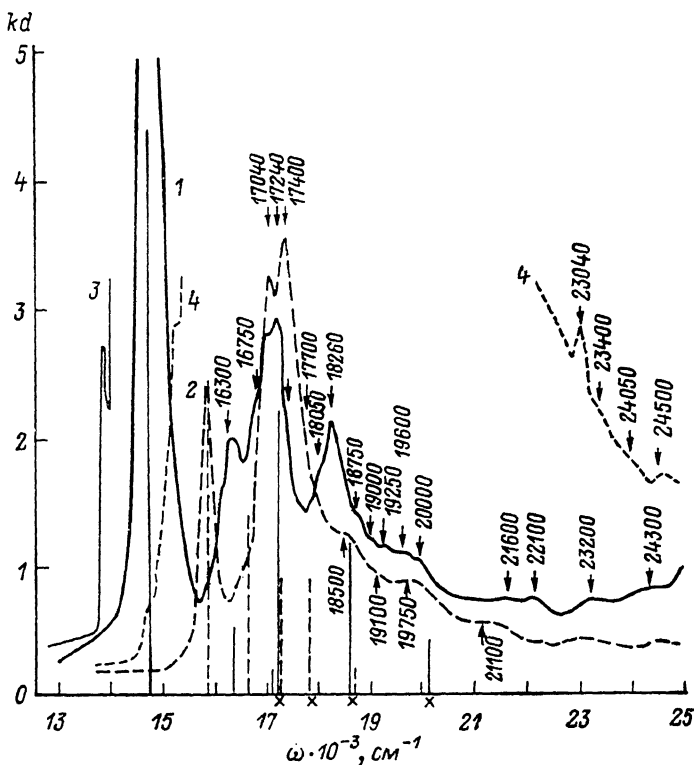


Рис. 2. Спектры поглощения тонкого (1, 2) $d=0.3\text{ мкм}$, посаженного на оптический контакт с кварцевой подложкой, и толстого (3, 4) $d=1\text{ мкм}$ кристаллов ПЦ, измеренные в поляризованном свете.

1, 3 — b -поляризация ($E \parallel b$); 2, 4 — a -поляризация ($E \perp b$). $T=4.2\text{ К}$.

составляет $f_b(0-0)=0.26$, $f_a(0-0)=0.05$. Для вибронного перехода $16\,300\text{ см}^{-1}$ $f_b(0-1)=0.1$. Поляризационное отношение интенсивностей чисто электронных переходов близко к 5.2, величина резонансного расщепления составляет 1120 см^{-1} .

Из рис. 1, 1 видно, что коэффициент поглощения в максимуме полосы $14\,700\text{ см}^{-1}$ при измерениях в естественном свете значительно меньше, чем при измерениях в поляризованном свете. Это можно объяснить тем, что вследствие большой величины резонансного расщепления полоса $14\,700\text{ см}^{-1}$ при измерениях в естественном свете попадает в область слабого поглощения a -компоненты спектра и «засвечивается» ею.

Теоретические расчеты [13] значений энергий и интенсивностей ЭФ переходов в $\{ab\}$ плоскости показывают, что вклад неэквивалентных взаимодействий в величину наблюдаемого резонансного расщепления S_1 -перехода в 1L_a состоянии мал и оно полностью определяется кристаллическим смешиванием с более высоколежащими ЭФ переходами. В табл. 1 представлены результаты расчета [13] значений энергий и интенсивностей

переходов по методу молекулярных орбиталей для модели с десятью состояниями, которые дают наилучшее согласие с экспериментальными результатами. Из этой таблицы видно, что из-за триклинной структуры кристаллов ПЦ [13] электронные переходы в них необязательно должны быть строго поляризованы вдоль b - и a -осей кристалла.

Из рис. 2, 1, 2 видно, что в спектре поглощения выше 17 000 см^{-1} наблюдается ряд полос, интенсивность которых значительно больше рассчитанных и которые нельзя сопоставить с вибранным спектром ЭФ состояний. Исследование [9] модулированных электрическим полем спектров поглощения аморфных пленок ПЦ показало, что структура спектра

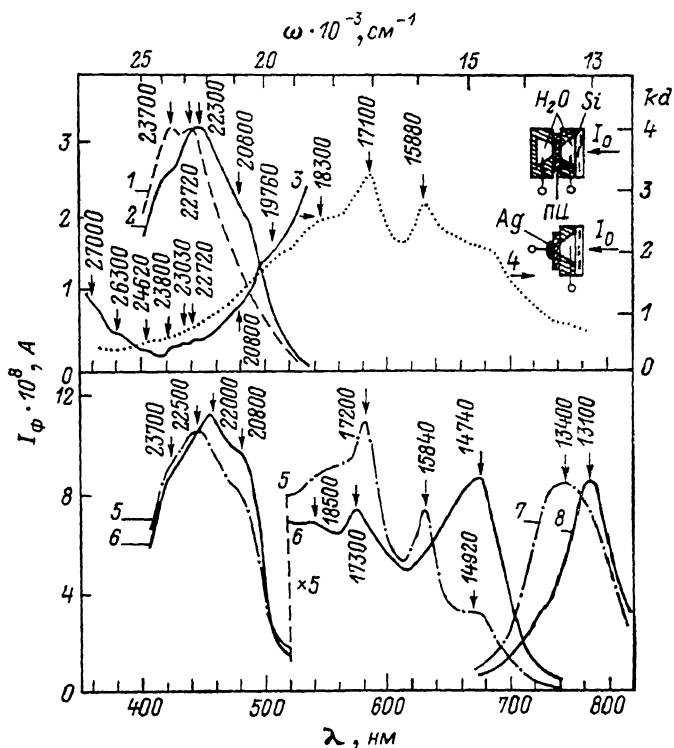


Рис. 3. Спектры возбуждения ФП (1—2, 5—8) и поглощения (3, 4) кристаллов ПЦ при 300 К, измеренные в естественном (1—4) и поляризованном (5—8) свете.

Ячейка H_2O —ПЦ— H_2O ($d=45$ мкм, $F \parallel c'$): 1 — J_{\pm} , $U=45$ В; 2 — J_{+} , 110 В. Ячейка H_2O —ПЦ—Ag ($d=45$ мкм, $F \parallel c'$, освещение со стороны H_2O электрода): 5 — J_{+} , 450 В, $E \perp b$; 6 — J_{+} , 450 В, $E_{\parallel} b$; 7 — J_{-} , 90 В, $E \perp b$; 8 — J_{-} , 90 В, $E \parallel b$. Спектры поглощения: 3 — $d=0.8$, 4 — 0.3 мкм.

в области частот 17 100, 18 300, 18 900 см^{-1} изменяется пропорционально второй производной от ω , что указывает на явно выраженный характер ПЗ поглощения. Оцененная величина вклада ПЗ состояний в полосы поглощения 17 100 и 18 900 см^{-1} составляла 0.4 и 0.2 соответственно.

В [10] представлены результаты модельных вычислений спектра ЭФ и ПЗ состояний для b - и a -поляризаций кристалла ПЦ в предположении, что ПЗ переходы заимствуют некоторую силу осциллятора у сильных S_1 и S_3 экситонных переходов и находятся во взаимодействии с внутримолекулярными $C-C$ колебаниями. Из этих расчетов следует, что энергия нижайшего ПЗ перехода расположена на 2430 см^{-1} выше начала перехода в S_1 -состояние. В отличие от «традиционной» [13, 14] экситонной интерпретации спектров поглощения ПЦ получено, что наиболее интенсивные полосы спектра, расположенные выше 17 000 см^{-1} , определяются преимущественно ПЗ переходами. На рис. 2 вертикальными сплошными линиями нанесены рассчитанные [10] значения энергий и интенсивностей нижайших ЭФ и ПЗ переходов с их колебательными повторениями для

Таблица 1

Значения энергий чисто электронных и электронно-колебательных переходов в кристаллах пентацена, рассчитанные по методу молекулярных орбиталей для модели с 10 состояниями, при поляризации света параллельно (||) и перпендикулярно (\perp) оси b кристалла: соответствующая сила осцилляторов перехода f и величина давидовского расщепления Δ_D [13]

Молекулярный переход	Энергия перехода, см ⁻¹	Δ_D , см ⁻¹	$f \parallel b$	$f \perp b$
I 0—0	15588	911	0.913	0.009
	16499		0.002	0.086
I 0—1	17917	193	0.128	0.001
	18110		0.001	0.030
I 0—2	19479	120	0.091	0.001
	19599		0.001	0.018
I 0—3	20998	66	0.056	0.001
	21064		0.000	0.009
I 0—4	22396	54	0.051	0.001
	22449		0.000	0.006
II 0—0	25560	2346	0.989	0.038
	27906		0.041	0.166
III 0—0	29962	8591	0.047	0.001
	38554		0.856	0.177

b -поляризации, а штриховыми линиями — для a -поляризации. Крестиками отмечены наиболее интенсивные ПЗ переходы.

В [11] представлены результаты расчета электростатической энергии E_e электрон-дырочной пары, т. е. энергии связи ПЗ экситона. Расчет проведен для пары, у которой один из зарядов находится в положении (0,0,0) элементарной ячейки, а другой заряд, противоположного знака, расположен на расстоянии r от него, в одном из ближайших узлов кристаллической решетки. Значение энергии ПЗ перехода можно определить из выражения $E(\text{ПЗ}) = E_p - E_e$, где E_p — ширина энергетической щели между проводящими зонами для электрона и дырки; $E_e(r) = E_c(r) - W_q(r)$ — электростатическая энергия пары, отсчитанная относительно дна зоны проводимости; $E_c(r)$ — кулоновская энергия пары; $W_q(r)$ — энергия квадрупольного взаимодействия пары с окружением; $E_p(r) = P_{sh}(r) - P_e - P_h$ — энергия поляризации кристалла электрон-дырочной парой, отсчитанная относительно энергии поляризации зарядов, составляющих пару, когда они свободны. Энергия поляризации кристалла определялась методом самосогласованного расчета на основе преобразований Фурье мультипольных сумм. Данные расчета [11] значений E_e представлены в табл. 2.

Как следует из [10], наиболее интенсивные ПЗ переходы связаны с переносом заряда на ближайшие соседние молекулы. С ростом r интенсивность ПЗ переходов экспоненциально убывает [15]. Из рис. 2 видно, что в области ПЗ поглощения для a - и b -поляризаций спектра наблюдается интенсивная полоса 17 040 см⁻¹, которую можно отождествить с переносом заряда в (1/2, \pm 1/2, 0) положение. Соответственно величина E_p , которая дает наилучшее согласие с экспериментом, будет равна 23 000 см⁻¹. Исходя из этой величины E_p , в табл. 2 представлены энергии ПЗ переходов. Данные по $E(\text{ПЗ})$ могут быть качественно, но не количественно описаны [16] кулоновским выражением вида

$$E_n(\text{ПЗ}) = E_p - \mu e^4 / 8 (h \epsilon \epsilon_0 r)^2,$$

Таблица 2

Предполагаемые ПЗ переходы в плоскости ab кристалла пентацена

Координата межмолекулярного ПЗ перехода	Расстояние ПЗ перехода, нм	E_g , см^{-1} [11]	Энергия ПЗ перехода, см^{-1}
(0,0,0) — (1,0,0)	0.790	—3360	19640
(0,0,0) — (2,0,0)	1.580	—2000	21000
(0,0,0) — (0,1,0)	0.606	—5400	17600
(0,0,0) — (0,2,0)	1.212	—3080	19920
(0,0,0) — (0,0,1)	1.601	—2660	20340
(0,0,0) — (1/2, —1/2, 0)	0.480	—5990	17010
(0,0,0) — (1, —1, 0)	0.960	—3440	19560
(0,0,0) — (3/2, —3/2, 0)	1.440	—2250	20750
(0,0,0) — (2, —2, 0)	1.920	—1800	21200
(0,0,0) — (1/2, 1/2, 0)	0.515	—5910	17090
(0,0,0) — (1, 1, 0)	1.030	—3600	19400
(0,0,0) — (3/2, 3/2, 0)	1.545	—2120	20880
(0,0,0) — (2, 2, 0)	2.060	—1540	21460

где μ — эффективная масса электрон-дырочной пары; $\epsilon\epsilon_0$ — диэлектрическая постоянная; n — главное квантовое число, связанное с r .

Кроме давидовского расщепления для ПЗ экситонов должно наблюдаться также расщепление, обусловленное переносом электрона или дырки в трансляционно-эквивалентные положения [11]. Как следует из табл. 2, с (0,1,0) и (1,0,0) переходами можно отождествить полосы 17 400 и 19 750 см^{-1} . Полоса 16 300 см^{-1} не проявляется в спектрах электропоглощения [9], и поэтому можно считать, что примесь ПЗ экситонов в ней малая и она большей частью связана с колебательным повторением полосы 14 700 см^{-1} . Как в электропоглощении [9], так и в представленных спектрах поглощения можно выделить полосу 18 260 см^{-1} , которую нельзя однозначно представить как колебательное повторение (1/2, \pm 1/2, 0) или (0,1,0) переходов. Скорее всего она имеет другую природу, в частности как результат влияния на смешивание высоколежащих состояний, отличных от S_1 и S_3 . В интервале частот 18 500—22 000 см^{-1} в спектрах поглощения наблюдается тонкая структура, которую можно связать с переносом заряда на удаленные молекулы ($n > 1$). Из результатов по низкотемпературной ФП видно, что именно в этой спектральной области наблюдается наибольший квантовый выход ФП.

Спектры поглощения тонкого кристалла ПЦ (рис. 1, 1 и рис. 2, 1, 2) вблизи длинноволнового края поглощения отличаются от спектров поглощения толстого, «свободно» закрепленного кристалла (рис. 1, 3 и рис. 2, 3, 4). При 4.2 К максимумы длинноволновых полос спектра, определяющие положение a - и b -экситонных зон для тонкого кристалла, находятся при 15 820 и 14 700 см^{-1} соответственно (рис. 2, 1, 2). В спектре поглощения толстого кристалла наряду с указанными появляются новые, максимумы которых для a - и b -поляризаций находятся при 15 230 и 13 830 см^{-1} (рис. 2, 3, 4). При измерениях в естественном свете максимум самой длинноволновой полосы спектра находится при 13 830 см^{-1} (рис. 1, 3).

Наблюдаемые изменения в низкотемпературных спектрах поглощения толстого, «свободно» закрепленного и находящегося на оптическом контакте с кварцевой подложкой тонкого кристалла ПЦ можно связать со структурными превращениями, происходящими в них при низких температурах. Ранее [17, 18] при исследованиях спектров отражения и ФП [19] было установлено, что в кристаллах ПЦ при 170 и 60 К возможны структурные превращения. Это следовало из того, что при охлаждении кристаллов ниже 170 К в спектрах отражения, измеренных в поляризованном свете, наблюдалось скачкообразное смещение максимумов чисто электронных полос на 120 и 100 см^{-1} для a - и b -поляризаций соответственно. Как отмечалось выше, подобные изменения наблюдаются и

в спектрах поглощения тонких пленок. Кроме того, при охлаждении «свободно» закрепленных кристаллов ниже 60 К в спектрах отражения и ФП наряду со старыми полосами в длинноволновой области спектра появлялись новые, менее интенсивные поляризованные полосы, по положению коррелирующие с максимумами длинноволновых полос в спектре поглощения толстых кристаллов при 4.2 К (рис. 1, 2). Таким образом, из спектров поглощения толстых кристаллов следует, что при 4.2 К в них проявляются две модификации ПЦ. В кристаллах, находящихся на оптическом контакте с кварцевой подложкой, эти превращения заторможены и ниже 170 К в спектрах поглощения проявляется преимущественно только одна модификация ПЦ.

Значительное смещение положения чисто электронных полос низкотемпературной модификации в спектрах поглощения толстых кристаллов можно связать с уменьшением межмолекулярного расстояния в областях фазовых превращений, которое приводит к росту дисперсионного и резонансного взаимодействий.

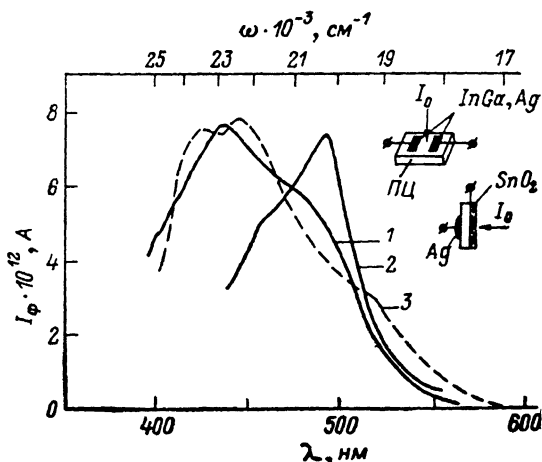


Рис. 4. Спектры возбуждения ФП при 4.2 К для ячеек 1—3.

1 — InGa—ПЦ—InGa, $F \perp c'$, $F=10^4$ В/см, $d=0.4$ мкм; 2 — Ag—ПЦ—Ag, $F \perp c'$, 10^4 В/см, 0.4 мкм; 3 — SnO₂—ПЦ—Ag, J_+ , $F \parallel c'$, $U=300$ В, 1 мкм.

нансного взаимодействий. Как следует из эксперимента, для низкотемпературной модификации ПЦ дно экситонной b -зоны понижается на 870 см^{-1} , а для a -зоны — на 590 см^{-1} , что равносильно увеличению резонансного расщепления на 260 см^{-1} . Указанному изменению экситонных термов можно сопоставить и изменения энергии поляризации кристалла [19], примерно равные 2700 см^{-1} . Для низкотемпературной модификации ПЦ это дает понижение E_g до $20\ 300 \text{ см}^{-1}$. Такие изменения энергетических термов в областях фазовых превращений равносильны всестороннему сжатию кристалла до 6 кбар [20], что может происходить в местах дислокаций.

2) Фотопроводимость кристаллов ПЦ. Измерения спектров возбуждения ФП приведены в интервале температур 4.2—300 К при освещении кристаллов как естественным, так и поляризованным светом. Возбуждение кристаллов велось через монохроматор SPM-2. Спектральная ширина щели при измерениях спектров ФП изменялась в пределах 0.5—1 нм. Интенсивность возбуждающего света $I_0=10^{12} \div 10^{13}$ фотон/см²·с. Спектральное распределение ФП пересчитывалось на одинаковое число падающих фотонов. Для выяснения зависимости спектрального распределения ФП от направления электрического поля F использовались два типа измерительных ячеек (рис. 3—5) с $F \perp c'$ (электроды нанесены на одну из $\{ab\}$ плоскостей кристалла) и $F \parallel c'$ (электроды находятся на противоположных $\{ab\}$ плоскостях кристалла). В качестве электродов, обладающих различной инжекционной способностью дырок, использовались InGa, Ag паста, SnO₂, H₂O. Электроды из H₂O

и InGa обладали очень слабой инжекционной способностью и давали с ПЦ нейтральный контакт. Электроды из SnO₂ контактировали с ПЦ через тонкий ($d < 0.1$ мкм) заподимеризованный слой диэлектрика, что обеспечивало блокирующий контакт. Темновой ток J_T с этими электродами в пределах прикладываемых напряжений U был линеен ($J_T \sim U$). Электроды из Ag в интервале температур $T=160\text{--}300$ К являлись хорошими инжекторами дырок. При положительном потенциале на них темновой ток $J_T \sim U^3$. Инжектируя в кристалл при $T > 160$ К значитель-

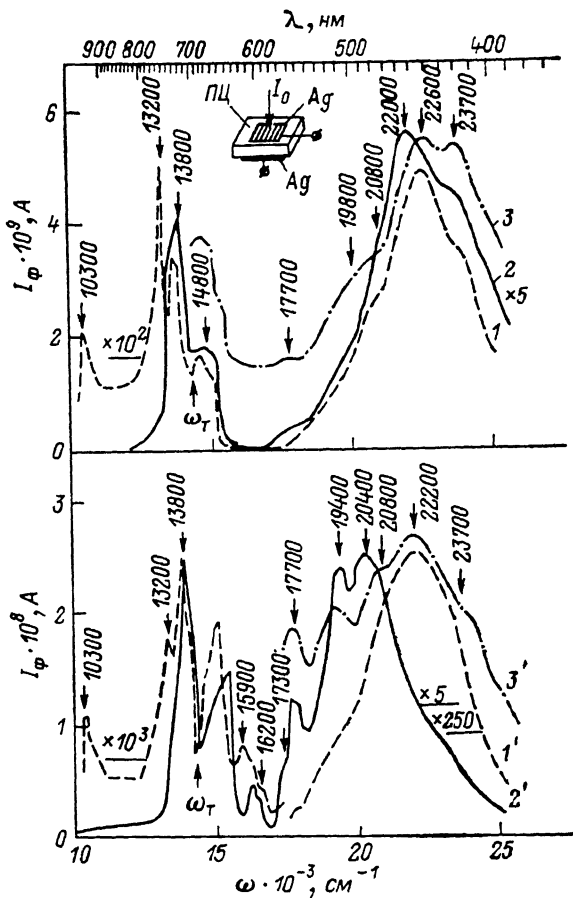


Рис. 5. Спектры возбуждения ФП для J_- (1—3) и J_+ (1'—3') кристаллов ПЦ при $T=4.2$ К (1, 1'), 50 (2, 2') и 77 К (3, 3').

Ячейка Ag—ПЦ—Ag, $F \parallel c'$, $d=20$ мкм, $U=150$ В.

ную концентрацию дырок, можно было исследовать влияние локальных электрических полей зарядов на смешивание ЭФ и ПЗ состояний по низкотемпературным спектрам ФП.

На рис. 3, 1, 2 приведены спектры возбуждения ФП монокристалла ПЦ толщиной 45 мкм с двумя нейтральными электродами из H₂O для $F \parallel c'$ при 300 К. Для сравнения на этом же рисунке приведены спектры поглощения (3, 4). Видно, что при $F < 10^4$ В/см фототок наблюдается только в спектральной области $\omega > 17\,000$ см⁻¹, где преобладают собственные процессы фотогенерации НЗ с участием ПЗ состояний. Максимального значения ФП достигает в области зона-зонных переходов, что указывает на возможность смешивания ЭФ и зонных состояний, а также участие в ФП ПЗ состояний большого радиуса ($n > 1$, $r \geq 1.2$ нм). В области сильного ПЗ поглощения ФП слабая, что может быть обусловлено малым радиусом переноса ($r < 0.6$ нм) и большой энергией связи НЗ

в паре. Для $F < 10^4$ В/см спектры возбуждения фототока J_+ и J_- (рис. 3, 1), отвечающие положительному и отрицательному потенциалу на освещаемом электроде, подобны. С ростом поля ($F > 10^4$ В/см) длинноволновый край полосы спектра J_+ (кривая 2) несколько смещается и появляется слабая ФП при $\omega < 17\,000$ см⁻¹.

При замене в исследуемой ячейке тылового H₂O электрода на хорошо инжектирующий дырки Ag электрод в области сильного поглощения (кривые 5—8) появляется значительная ФП, обусловленная появлением в кристалле несобственных НЗ. Спектры J_+ (кривые 5, 6) для a - и b -поляризации в области сильного ЭФ поглощения коррелируют со спектром поглощения, что может быть обусловлено процессами взаимодействия ЭФ с локализованными на поверхности вблизи H₂O электрода дырками. Интенсивные полосы 17 200, 17 300 и 18 500 см⁻¹ (можно предположить) определяются процессами взаимодействия возбужденных ПЗ состояний с локализованными НЗ. Для $\omega > 19\,000$ см⁻¹ спектры J_+ и J_- при замене тылового H₂O электрода на Ag не претерпевают существенных изменений, а наблюдается лишь некоторое перераспределение интенсивности полос. Наиболее интенсивные полосы 13 420 и 13 070 см⁻¹ спектра J_- (рис. 3, 7, 8) можно связать с процессами взаимодействия ЭФ с дырками, локализованными на структурных дефектах и остаточных областях низкотемпературной модификации ПЦ.

На рис. 4, 1, 2 приведены спектры возбуждения ФП кристаллов с нейтральными и инжектирующими электродами при 4.2 К для $F \perp c'$. Для ячейки InGa—ПЦ—InGa, так же как и для ячейки с двумя нейтральными H₂O электродами, фототок при полях $F \leq 10^4$ В/см (кривая 1) наблюдается только в области частот $\omega > 17\,000$ см⁻¹. В спектре выделяются интенсивная полоса 22 700 и плечо при 20 600 см⁻¹. В интервале температур 4.2—300 К форма спектра не претерпевает существенных изменений. Для кристаллов ПЦ ($d=0.4$ мкм) с двумя инжектирующими Ag электродами, также нанесенными на одну из $\{ab\}$ плоскостей (кривая 2), в спектре ФП выделяется полоса 20 200 см⁻¹. В случае ячейки SnO₂—ПЦ—Ag, когда $F \parallel c'$ и равно $3 \cdot 10^6$ В/см, при освещении со стороны блокирующего SnO₂ электрода в спектре ФП можно выделить полосы с максимумами при 19 200, 22 500, 23 500 и 25 300 см⁻¹ (кривая 3). Вид спектра при указанных полях не зависел от полярности приложенного напряжения, что можно считать одним из критериев собственных процессов фотогенерации. Видно, что для ячейки с $F \parallel c'$ спектр ФП в области частот $\omega > 22\,000$ см⁻¹ более структурный, чем для ячейки с $F \perp c'$, что можно объяснить триклинностью кристалла ПЦ и возможностью возбуждения ПЗ состояний в направлении (0, 0, 1) в первом случае. Во всех ячейках при 4.2 К максимального значения ФП достигает в области зонных переходов и возбуждения ПЗ состояний с $n > 1$.

Исследование температурной зависимости ФП для ячеек с двумя нейтральными электродами показало, что она имеет активационный характер. Энергия активации E_ϕ в интервале температур 160—300 К с ростом энергии возбуждающих фотонов немонотонно уменьшается. В интервале частот 20 000—24 000 см⁻¹ она постоянна и равна 800 см⁻¹. При понижении температуры до 30 К E_ϕ уменьшается до 50 см⁻¹. Поскольку $E_\phi = E - E$ (ПЗ), то ее малые значения означают, что фотогенерация НЗ идет через ПЗ состояния достаточно большого радиуса с малой энергией связи.

На рис. 5 приведены спектры возбуждения J_+ и J_- при 4.2, 50 и 77 К для кристаллов с двумя Ag электродами. В интервале температур 4.2—30 К спектры собственной ФП J_+ и J_- подобны (кривые 1', 1). Как и в приведенных в работе выше спектрах ФП, обращает на себя внимание тот факт, что в области сильного ПЗ поглощения ($\omega=17\,100$ см⁻¹) фототок минимален. Низкую эффективность фотогенерации в этой спектральной области однозначно нельзя объяснить поверхностным тушением ПЗ экситонов, поскольку при близких коэффициентах поглощения ниже 17 000 см⁻¹ в области ЭФ поглощения наблюдается большой фототок. Механизмы фотогенерации в области сильного ЭФ поглощения при низ-

ких температурах рассмотрены в [17, 18]. Скорее всего низкая эффективность фотогенерации в области нижайших ПЗ переходов обусловлена большой энергией связи НЗ в электрон-дырочной паре малого радиуса ($r \leq 0.6$ нм). Поскольку выше $17\,000\text{ см}^{-1}$ квантовая эффективность фотогенерации возрастает, то это означает, что, с одной стороны, отсутствует релаксация возбужденных состояний в нижайшее ПЗ состояние, а с другой стороны, в фотогенерации участвуют ПЗ состояния с меньшей энергией связи и большим r . Кроме того, независимость E_ϕ от ω в интервале $20\,000\text{--}24\,000\text{ см}^{-1}$ означает, что имеется срелаксированное состояние, через которое с малой энергией активации происходит фотогенерация НЗ. С ростом температуры ($T > 30\text{ К}$) спектр J_+ (рис. 5, 2', 3') становится подобным b -компоненте спектра поглощения и более структурный, чем J_- (кривые 2, 3), что можно связать с подвижностью и захватом ПЗ экситонов локализованными дырками с последующим высвобождением их, а также влиянием локальных электрических полей дырок на смешивание ЭФ и ПЗ состояний. В спектре возбуждения ФП (кривые 2', 3') наблюдаются полосы $17\,700, 19\,400, 20\,400\text{ см}^{-1}$, которые можно связать с $(0, 1, 0), (0, 2, 0), (1, \pm 1, 0), (0, \pm 1, 1), (1, 0, 0)$ ПЗ переходами.

Влияние локальных электрических полей на смешивание ЭФ и ПЗ состояний теоретически рассмотрено в работах [5, 6]. Было показано, что наиболее эффективно смешиваются ЭФ и ПЗ состояния с симметричными волновыми функциями $|\varphi_s\rangle$ и $|\varphi_a\rangle$ соответственно. Смешивание антисимметричных $|\varphi_a\rangle$ и $|\varphi_s\rangle$ состояний с другими малоэффективно, и они имеют природу чистых ЭФ и ПЗ состояний. Для модели с двумя ЭФ и ПЗ состояниями волновые функции смешанных состояний можно представить

в следующем виде: $|\Phi_1\rangle = a|\varphi_s\rangle - b|\varphi_a\rangle$, $|\Phi_2\rangle = b|\varphi_s\rangle + a|\varphi_a\rangle$, $|\Phi_3\rangle = |\varphi_a\rangle$, $|\Phi_4\rangle = |\varphi_s\rangle$, где $a = \cos \beta/2$, $b = \sin \beta/2$ — коэффициенты смешивания; $\text{tg } \beta = 2V/\Delta$; $\Delta = E(\text{ПЗ}) - E - X - W$, $V = \langle A^*B | H | A^+B^- \rangle$, $W = \langle A^*B | H | AB^* \rangle$ — матричные элементы переноса электрона и энергии возбуждения от молекулы A к молекуле B ; E — энергия возбуждения изолированной молекулы; $X = (e^2/\epsilon)(1/r_{AC} - 1/r_{BC})$ — энергия кулоновского взаимодействия ионов A^+ и B^- с локализованным на соседней к ним молекуле C зарядом. Под воздействием электрического поля зазор Δ между ЭФ и ПЗ состояниями уменьшается, и это приводит к росту смешивания состояний, увеличению интенсивности переходов в ПЗ состояния. Максимального значения смешивания ЭФ и ПЗ состояний можно достичь в условиях их вырождения.

Момент перехода из основного $|\Phi_g\rangle$ в возбужденное $|\Phi_2\rangle$ состояние обусловлен преимущественно примесью ЭФ состояния, поскольку $\langle \Phi_1 | \text{ex} | \Phi_2 \rangle = \langle \Phi_g | \text{ex} | \varphi_s \rangle$. Переход в $|\Phi_4\rangle$ состояние при однофотонном поглощении запрещен по симметрии. Интенсивность оптических переходов из $|\Phi_g\rangle$ в $|\Phi_1\rangle \div |\Phi_4\rangle$ состояния определяется из выражений $I_1 = a\mu_+^2$, $I_2 = b\mu_+^2$, $I_3 = \mu_-^2$, $I_4 = 0$, где μ_\pm — моменты перехода для b - и a -поляризацій молекулярного экситона.

На рис. 6 приведена энергетическая диаграмма, которая отражает процессы смешивания состояний во внешнем электрическом поле. Под воздействием электрического поля чисто экситонное состояние $|\varphi_s\rangle$ (b -компонента экситонного спектра поглощения) приобретает некоторый характер ионизированного $|\varphi_a\rangle$ состояния и смещается вниз (на диаграмме это $|\Phi_1\rangle$ состояние), что облегчает условия генерации свободных НЗ в электрическом поле, приводит к увеличению фототока и сигнала

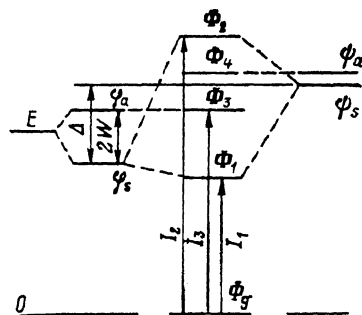


Рис. 6. Схематическое изображение процессов смешивания ЭФ и ПЗ состояний в кристаллах ПЦ.

электропоглощения в этой спектральной области. Состояние $|\psi_s\rangle$ приобретает некоторую примесь молекулярного возбуждения и вследствие этого становится оптически разрешенным (на диаграмме — это переход в $|\Phi_2\rangle$ состояние) с интенсивностью перехода, пропорциональной $\sin^2 \beta/2$. При оптическом возбуждении заселенность $|\Phi_2\rangle$ состояния существенно увеличивается, что определяет процессы фотогенерации НЗ в области собственного поглощения. Состояние $|\Phi_3\rangle$ (a -компонента экситонного спектра поглощения) и $|\Phi_4\rangle$, как отмечалось выше, из-за запретов по симметрии смешиваются с другими состояниями в меньшей мере.

Таким образом, наблюдение значительной ФП в области ПЗ переходов, не соответствующих ближайшим соседям и обладающих малым моментом перехода вследствие слабого перекрытия начального и конечного состояний, можно также связать с заимствованием интенсивности у сильных ПЗ и молекулярных переходов. Как следует из эксперимента (рис. 5, кривые 2', 3'), смешивание существенно возрастает во внешних электрических полях, создаваемых локализованными НЗ.

При рассмотрении смешанного состояния и его влияния на квантовую эффективность фотогенерации, очевидно, необходимо учитывать релаксационные процессы. Эффективность переноса электрона и его локализация на ближайшей молекуле определяются франк-кондоновским интегралом перекрытия и существенно зависят от того, насколько быстро взаимодействующая система выйдет из резонанса, т. е. в каком соотношении находятся между собой скорость перехода электрона K_{12} и скорости колебательной релаксации K_{1r} , K_{2r} для ЭФ и ПЗ состояний соответственно. Скорость перехода электрона K_{12} можно определить из выражения [21] $K_{12} = 4V/[1 + \Delta^2/4V^2]^{1/2}\hbar$. В случае сильного взаимодействия между ЭФ и ПЗ состояниями ($K_{12} > K_{2r}$) электрон сильно осциллирует между взаимодействующими состояниями и смешанное состояние можно представить волновой функцией $|\Phi\rangle = a|\psi_s\rangle \pm b|\psi_g\rangle$, что соответствует образованию сильно связанных состояний малого радиуса. Естественно предположить, что такие состояния дают малый вклад в собственную ФП. Эффективному разделению зарядов способствует случай слабого взаимодействия ($K_{12} < K_{2r}$), когда взаимодействующие молекулы в кристалле можно рассматривать почти как изолированные. В предельном случае слабого взаимодействия вероятность перехода определяется как $p = 2\pi |V|^2 \rho / \hbar$, где ρ — уровень плотности в ПЗ состоянии. В этой связи можно отметить роль структурного фактора на разделение зарядов. В случае ПЦ оно будет эффективно между двумя $\{ab\}$ плоскостями, в пределах которых наблюдается значительное перекрытие π -орбиталей молекул и слабое между ними.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Onsager L. // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. N 7. P. 599—615.
- [2] Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. N 7. P. 554—557.
- [3] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 1. 543 с.
- [4] Поуп М., Свенберг Ч. Там же. Т. 2.
- [5] Petelenz P. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 47. N 3. P. 603—605.
- [6] Petelenz P., Petelenz B. // Phys. St. Sol. (b). 1977. V. 81. N 1. P. 49—56.
- [7] Колендрицкий Д. Д., Курик М. В., Пирятинский Ю. П. // ЖЭТФ. 1978. Т. 74. № 4. С. 1264—1271.
- [8] Колендрицкий Д. Д., Курик М. В., Пирятинский Ю. П. // УФЖ. 1979. Т. 24. № 11. С. 1662—1672.
- [9] Sebastian L., Weiser G., Bässler H. // Chem. Phys. 1981. V. 61. N 1. P. 125—135.
- [10] Siebrand W., Zgierski M. Organic molecular aggregates / Ed. Reineker P., Haken H. and Wolf Y. C. Berlin, 1983. P. 136.
- [11] Bounds P. J., Siebrand W., Eisenstein I., Munn R. W., Petelenz P. // Chem. Phys. 1985. V. 95. N 2. P. 197—212.
- [12] Merrifield R. E. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 5. P. 1835—1839.
- [13] Schlosser D. W., Philpott M. R. // Chem. Phys. 1980. V. 49. N 2. P. 181—199.
- [14] Прихотько А. Ф., Скоробогатко А. Ф., Цикора Л. И. // Опт. и спектр. 1969. Т. 26. № 6. С. 966—977.
- [15] Silinsh E. A., Muzikante I. J., Balode D. R., Kolesnikov V. A. // Phys. St. Sol. (b). 1982. V. 113. N 1. P. 379—388.

- [16] Bounds P. J., Siebrand W. // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 75. N 3. P. 414—418.
- [17] Жуков В. Д., Курак М. В., Пирятинский Ю. П., Цикора Л. И. // ФТТ. 1984. Т. 26, № 2. С. 601—603.
- [18] Пирятинский Ю. П., Жуков В. Д. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 122—129.
- [19] Силиньш Э. А. Электронные состояния органических молекулярных кристаллов. Рига: Зинатне, 1978. 344 с.
- [20] Shirotani I., Kamura J., Inokuchi H. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1975. V. 28. N 1/2. P. 345—353.
- [21] Ратайчак Г., Орвилл—Томас. Молекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. 598 с.

Институт физики АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
31 мая 1988 г.
В окончательной редакции
6 декабря 1988 г.

