

04

Влияние электрического поля на фотостимулированные состояния в пленках NH_4VPh_4

© О.В. Антонова, В.А. Надолинный, Е.А. Ильинчик, С.В. Трубин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: antonovaov1987@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 28 марта 2012 г.)

С помощью ЭПР спектроскопии изучено влияние электрического поля на стабильные фотостимулированные триплетные состояния NH_4VPh_4 при температуре 77 К. Установлено, что при УФ облучении происходит захват электронов на ловушки, находящиеся в запрещенной зоне, с образованием триплетных состояний. При приложении электрического поля происходит „гибель“ триплетных состояний, связанная с тем, что при увеличении приложенного напряжения реализуется постепенный наклон энергетических зон и освобождаются электроны, находящиеся на разных энергетических уровнях в ловушках. В пользу предположения о нахождении захваченных электронов на разных уровнях в ловушках свидетельствуют проведенные ранее исследования спектров термолюминесценции.

Работа поддержана проектом № 5 программы 27 фундаментальных исследований президиума РАН.

1. Введение

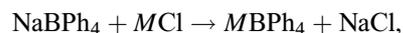
В современном мире развитие науки и технологии идет в направлении разработки синтеза новых материалов, свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий. В первую очередь это касается магнитных и оптических свойств веществ. Как правило, соли тетрафенилборат-аниона с различными катионами часто используются для синтеза люминофоров, но сами соли оказались не до конца изучены. Нами было обнаружено, что УФ-облучение при $T = 77$ К NH_4VPh_4 приводит к появлению необычной саморазгорающейся люминесценции [1]. Последующие исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показали, что за саморазгорающуюся люминесценцию ответственны триплетные состояния, образующиеся при захвате возбужденного электрона на электронные ловушки. Установлено, что такими ловушками являются фенильные группы соседних фрагментов кристаллической структуры. Поэтапный отжиг образовавшихся триплетных состояний приводит к скачкообразному изменению интенсивности ЭПР-спектра и появлению термолюминесценции за счет рекомбинации электронов и дырок [2]. При изучении изменения размера частиц тетрафенилбората аммония (ТФБА) от макро- до наноразмера было показано, что для наноразмерных частиц наряду с фенильными группами в качестве ловушек электронов выступают молекулы сорбированного кислорода [3]. Стабильность фотостимулированных триплетных состояний ТФБА при 77 К и их люминесцентные свойства позволяют использовать пленочные структуры и наноразмерные частицы для записи информации. Вместе с тем для многих квантовых приложений необходимо быстрое переключение состояний из триплетного в синглетное. Термически этот процесс весьма длителен. Для быстрых переключений состояний, как правило, используются

внешние магнитные, электрические и электромагнитные поля.

Поскольку более ранние исследования причин появления саморазгорающейся люминесценции указывают на образование стабильных при 77 К электрон-дырочных состояний, в настоящей работе проведены исследования влияния электрического поля на фотостимулированные состояния.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез ТФБА. Поликристаллический образец соли ТФБА синтезировался по общей схеме согласно [4] при взаимодействии эквимольных количеств хлорида катиона и тетрафенилбората натрия в ацетоне



где M — катион. Поликристаллические образцы MVPh_4 получались после двух-трехкратной перекристаллизации из смеси ацетон:вода ($\sim 1 : 1$). Синтез проводился при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$).

NaVPh_4 — реактив фирмы „Аполда“ с содержанием основного продукта 98.5% — очищался по следующей методике: 8 г NaVPh_4 растворяли в 0.81 H_2O и пересаждали раствором 3 г NaNO_3 в 0.21 H_2O [5].

Для синтеза NH_4VPh_4 3.65 г (0.01 mol) NaVPh_4 заливали 5 ml H_2O , добавляли 20 ml ацетона и перемешивали до растворения. 0.615 г NH_4Cl (0.01 mol) заливали 25 ml H_2O , добавляли 25 ml ацетона и объединяли с раствором NaVPh_4 . Осадок перемешивали и оставляли на ночь на декантации (основное разделение происходит за 20 min). Мелкокристаллический осадок отфильтровывали, промывали на фильтре четырьмя порциями по 10 ml H_2O и высушивали при 40°C в вакууме в течение 4h. После первой перекристаллизации получено 2.719 г

(„выход“ 76%). Основная масса продукта в процессе кристаллизации при комнатной температуре выпадает за 4–6 ч.

2.2. Методика нанесения пленок ТФБА. Пленки ТФБА были получены осаждением насыщенного раствора ТФБА в ацетоне при комнатной температуре на предварительно очищенную кварцевую подложку КУ-1. Поскольку полоса фундаментального поглощения ТФБА соответствует 300 nm, а кварца — 200 nm, кварцевая подложка не должна вносить никаких особенностей в спектры ЭПР и люминесценции при возбуждении ТФБА УФ-светом. Пленки на кварцевую подложку и на мезопористые структуры наносились методом налива на поверхность дозированного объема раствора с одновременным центрифугированием (spin coating). Затем пластинки сушились на воздухе. Для окончательного удаления растворителя подложки с пленкой ТФБА сушились в течение 60 min при температуре 333 К. Эта температура не влияет на структуру пленки, что подтверждается данными термогравиметрии.

2.3. Методика нанесения золотых контактных площадок на пленки ТФБА. Для нанесения золотых пленок использовался электронный испаритель, входящий в комплект универсального вакуумного поста ВУП-5М (Украина). Испаритель был модифицирован с целью увеличения массы загружаемого вещества. Для этого входящий в состав испарителя пьедестал был заменен цилиндрическим молибденовым тиглем с внутренним объемом 0.08 см³. В тигель помещалась навеска золота массой 120–130 mg и установка вакуумировалась до остаточного давления $(1.8–2.2) \cdot 10^{-5}$ Торр. После этого подложки нагревались до температуры 110–120°C и производился нагрев тигля до температуры плавления металла (1064.2°C). Точка плавления золота контролировалась визуально. При этом ток накала катода составлял 250 mA, напряжение на тигле 2.5 kV. Напыление пленки проводилось до полного испарения вещества, время нанесения составляло около 20 min.

2.4. ЭПР эксперимент, методика создания возбужденных состояний. Спектры ЭПР измерялись на автоматизированном спектрометре E-109 фирмы Varian в X-диапазоне частот в интервале температур 77–300 К. Фотовозбуждение пленок ТФБА осуществлялось при температуре $T = 77$ К ртутной лампой ДРШ-500. Электрическое поле создавалось с помощью источника высокого напряжения „ПЛАЗОН ИВНР-5/50“. Для проведения эксперимента была сконструирована ячейка, позволяющая погружать образец в жидкий азот, подводить к нему электрическое поле и облучать УФ-светом (рис. 1).

2.5. Фотолюминесценция. Спектры возбуждения люминесценции и фотолюминесценции при комнатной температуре записывались на спектрофлуориметре с двумя сверхбыстрыми сканирующими монохроматорами, построенном на основе пульсирующей ксеноновой лампы и оптики Шварцшильда, — Cary Eclipse фирмы

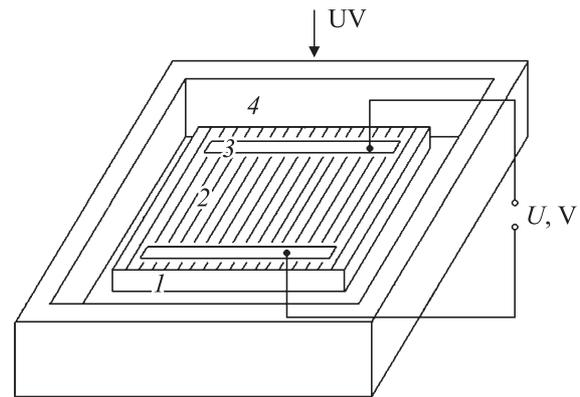


Рис. 1. Ячейка для проведения экспериментов с электрическим полем. 1 — кварцевая подложка, 2 — пленка ТФБА, 3 — золотые контактные площадки, 4 — ячейка с жидким азотом.

Varian (напряжение 500 V, ширина щели 5 nm). При температуре 77 К спектры люминесценции регистрировались на спектрометре ДФС 24. Времена жизни при комнатной температуре записывались на флуоресцентном спектрофотометре Edinburgh Instruments FLS920, а при температуре 77 К — на комплексе, состоящем из спектрофлуориметра Hitachi для регистрации спектров фотолюминесценции в области 300–800 nm в широком температурном интервале (77–350 К) и установки для измерения временных характеристик флуоресценции и фосфоресценции с использованием азотного лазера ЛГИ-21 и многоканального анализатора Nokia.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены спектры люминесценции ТФБА при комнатной температуре (кривая *a*) и при температуре жидкого азота (кривая *b*). Наблюдаемая при комнатной температуре люминесценция при возбуждении светом длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 314$ nm имеет максимум на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 362$ nm. Спектр возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 314$ nm, приведенный на рис. 3 (кривая *a*), обусловлен экситонными состояниями. Времена жизни этой люминесценции очень короткие: $t_1 = 0.014$ ns и $t_2 = 0.2$ ns. УФ возбуждение при $T = 77$ К приводит к появлению люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm. При этом экситонная люминесценция с $\lambda_{\text{max}} = 362$ nm не наблюдается. Из анализа спектров возбуждения низкотемпературной люминесценции следует, что при УФ-облучении при $T = 77$ К в запрещенной зоне образуется целый набор состояний, отвечающих за появление люминесценции, который соответствует захвату электронов на ловушки с образованием электрон-дырочных пар. Кроме того, эта люминесценция с $\lambda_{\text{max}} = 440$ nm возбуждается той же длиной волны, что и экситонная (кривая *b* на рис. 3). Это обстоятельство связано с тем, что экситонная люминесценция эффективно поглощает-

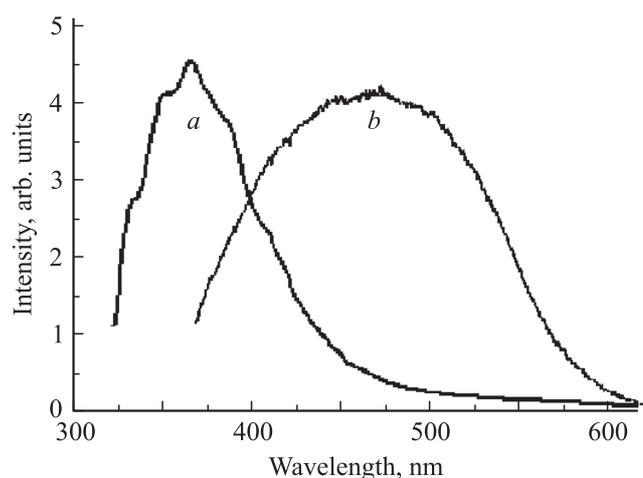


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции ТФБА. T , К: a — 300, b — 77.

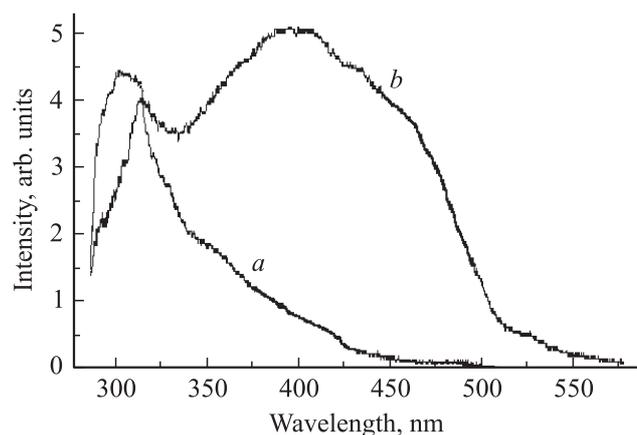


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ТФБА. T , К: a — 300, b — 77.

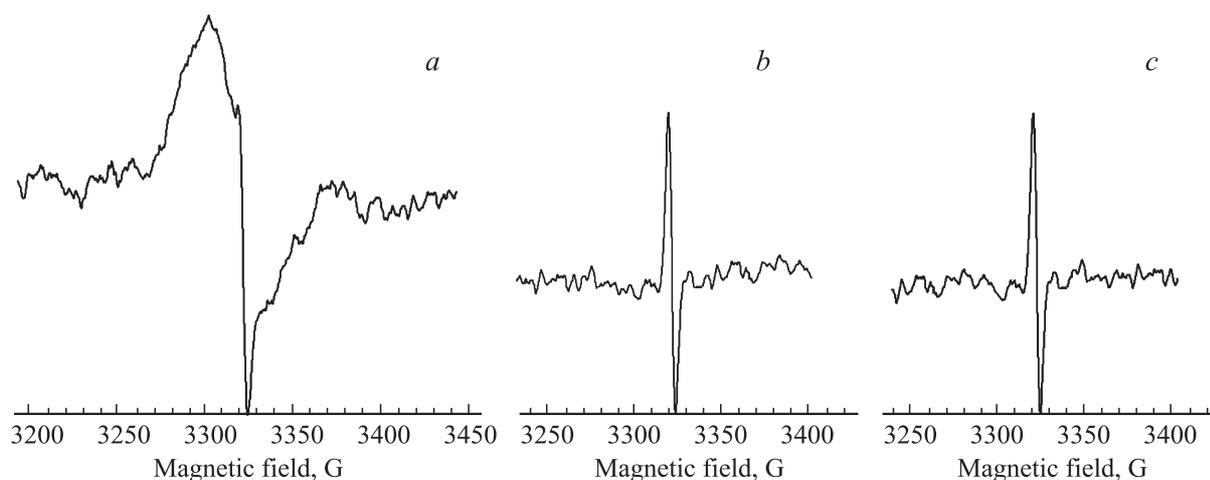


Рис. 4. ЭПР-спектры ТФБА при УФ-облучении при $T = 77$ К. a — без приложения электрического поля; b — при УФ-облучении и одновременном приложении электрического поля $E = 3 \cdot 10^6$ В/м; c — при УФ-облучении и последующем приложении электрического поля $E = 3 \cdot 10^6$ В/м.

ся фотостимулированными триплетными состояниями. Фотолюминесценция при температуре $T = 77$ К имеет длительные времена жизни: $t_1 \sim 0.33$ с и $t_1 \sim 0.053$ с. Такие времена жизни люминесценции характерны для запрещенных синглет-триплетных переходов [6], что подтверждает участие в электронных процессах триплетного состояния образующихся электрон-дырочных пар. Это стимулировало проведение исследований методом ЭПР.

В результате ЭПР-исследований было установлено, что УФ-облучение ТФБА при температуре $T = 77$ К приводит к генерации триплетных состояний от электрон-дырочных пар за счет захвата электронов электронными ловушками, т.е. электрон-дырочные состояния имеют основное триплетное состояние. Как показали ЭПР-исследования солей тетрафенилборат-аниона с различными катионами, ловушками электронов являются фенильные группы. Поскольку возбужденные электроны захватываются на фенильные группы, удаленные на различные расстояния, спектр ЭПР и спектр люминесценции являются свертками спектров от различных электрон-дырочных пар, в которых электрон и дырка находятся на разных расстояниях друг от друга. В этом случае спектр ЭПР представляет собой одиночную линию шириной 20 Г.

Для исследования влияния электрического поля на пленку ТФБА проводилось три эксперимента. В первом эксперименте образец пленки ТФБА с нанесенными золотыми контактами с зазором между контактами 1 мм облучался УФ-светом без приложения напряжения. На рис. 4, a показан спектр ЭПР облученной УФ-светом пленки ТФБА с золотыми контактными площадками при $T = 77$ К. Видно, что спектр представляет собой суперпозицию одиночной широкой линии $\Delta H = 20$ Г и узкой линии от кварцевого дюара, которая служит репером по отношению к интенсивности фотостимулированного спектра ЭПР. Как следует из сравнения

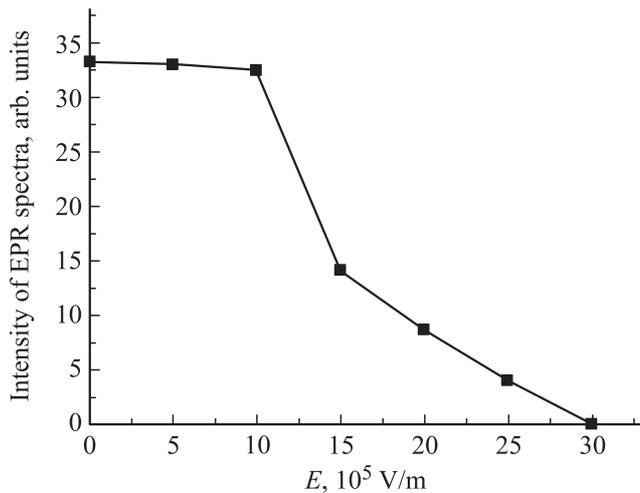


Рис. 5. Зависимость интенсивности ЭПР-спектров от прикладываемого напряжения.

этого спектра и полученных в предыдущих работах спектров ЭПР, наличие золотых контактных площадок не приводит к появлению новых линий в спектрах. Во втором эксперименте с той же экспозицией по времени проводилось облучение образца, но уже с одновременным приложением напряжения. Последовательное увеличение прикладываемого электрического напряжения показало, что фотостимулированный спектр ЭПР постепенно уменьшается и полностью исчезает при 3 kV/m (рис. 5). На рис. 4, *b* показан спектр ЭПР образца ТФБА с золотыми контактными площадками при низкотемпературном УФ-облучении и приложении электрического поля напряженностью $E = 3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Как видим, одиночная линия, обусловленная электрон-дырочными парами, отсутствует, а остается только узкая линия реперного сигнала от дьюара. В третьем эксперименте образец ТФБА облучался, а после облучения к нему прикладывалось напряжение 3 kV . Анализ спектров ЭПР показал, что во втором и третьем экспериментах в спектрах ЭПР не обнаруживаются фотостимулированные электрон-дырочные состояния (рис. 4, *c*) при напряженности электрического поля $E = 3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

Из литературных данных известно, что приложение электрического поля приводит к искажению энергетических зон. Они имеют тенденцию к наклону по отношению к зонам без приложения электрического поля [7], причем наклон становится круче с увеличением напряженности электрического поля. Наклон энергетических зон происходит благодаря тому, что потенциальная энергия U электрона во внешнем электрическом поле напряженностью E будет определяться его координатой x

$$U = -qEx.$$

Уровни энергии электронов поднимаются, если $U > 0$, и опускаются при $U < 0$.

При большой напряженности электрического поля возможен переход электрона из валентной зоны и с локальных уровней в зону проводимости без изменения энергии путем туннелирования через запрещенную зону (33). Вероятность туннельного перехода одинакова для переходов как из валентной зоны в зону проводимости, так и из зоны проводимости в валентную. Но поскольку концентрация электронов в валентной зоне превосходит концентрацию электронов в зоне проводимости, поток электронов будет направлен из валентной зоны в зону проводимости. Напряженности электрического поля, при которых появляется эффект туннелирования, различны для различных материалов, так как высота потенциального барьера зависит от ширины 33 при неизменной напряженности электрического поля, т. е. при неизменном наклоне энергетических зон.

В нашем же случае при УФ-облучении электроны захватываются ловушками. Как уже отмечалось, уровни энергии образующихся состояний имеют различное

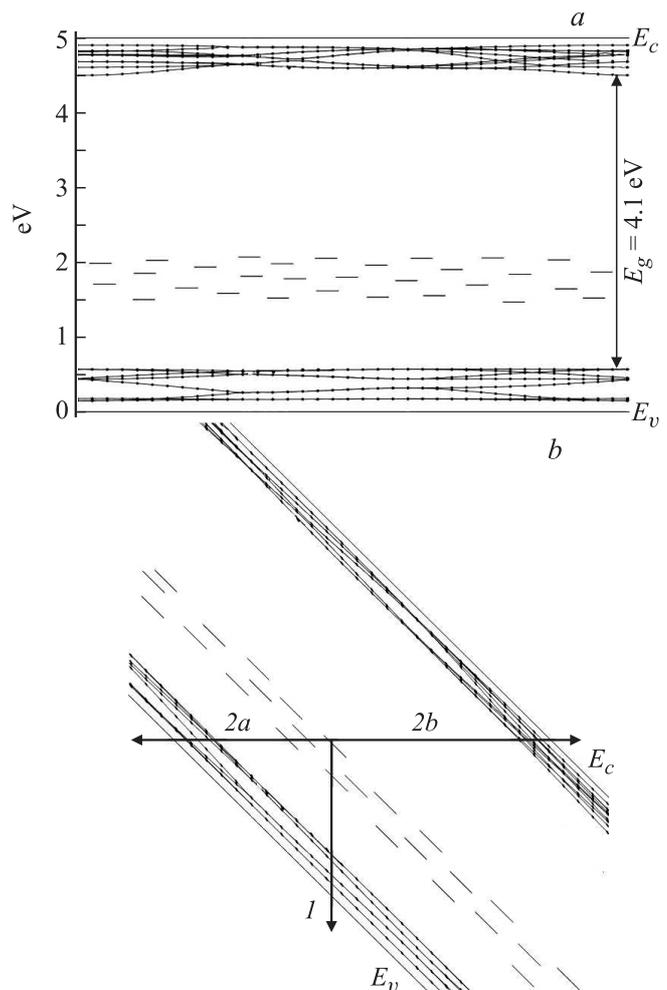


Рис. 6. *a*) Положение энергетических уровней в ТФБА. *b*) Наклон зон ТФБА при приложении электрического поля и возможные маршруты движения электрона после освобождения из ловушки ($1, 2a, 2b$).

положение в ЗЗ. С помощью пакета программ Quantum Espresso [8] была рассчитана ширина ЗЗ, она составляет 4.1 eV. На основе спектров возбуждения фотолюминесценции было установлено, что при захвате ловушками электронов ловушки преимущественно находятся в ЗЗ в интервале от 1.4 до 2.25 eV.

Благодаря наклону зон электроны, локализованные на ловушках в ЗЗ, могут освобождать ловушки по трем маршрутам (рис. 6). Один из них — вертикальный переход 1, при котором будет выделяться энергия, возможно в виде фотона. Два других — горизонтальные переходы 2a и 2b, при которых энергия изменяться не будет. В случае перехода 2a электроны освобождаются из ловушек с переходом в валентную зону, и при дальнейшей рекомбинации с дырками происходит исчезновение спектра ЭПР. В случае перехода 2b в зону проводимости происходит освобождение электронных ловушек и последующая рекомбинация с дырками по электрической цепи. Таким образом, все три механизма должны приводить к исчезновению спектра ЭПР от триплетных электрон-дырочных состояний, что и наблюдается с помощью ЭПР-спектроскопии.

4. Заключение

Исследования влияния электрического поля на свойства фотостимулированных триплетных электрон-дырочных состояний для пленки ТФБА показали, что при напряженности электрического поля $3 \cdot 10^6$ V/m происходит их „гибель“. Следует подчеркнуть, что это свойство можно применять в различных квантовых приложениях: при записи информации и в спинтронике, используя возможность быстрого переключения спинового состояния локализованных электрон-дырочных состояний ТФБА при помощи фотовозбуждения и электрического поля.

Список литературы

- [1] В.А. Надолинный, О.В. Антонова, А.А. Рядун, Е.А. Ильинчик, В.В. Королев, О.П. Юрьева. ДАН **432**, 72 (2010).
- [2] В.А. Надолинный, О.В. Антонова, Е.А. Ильинчик, М.К. Ковалев, М.С. Мельгунов, А.П. Елисеев, А.А. Рядун. ФТТ **53**, 266 (2011).
- [3] O.V. Antonova, V.A. Nadoliinny, E.A. Ilinchik, M.K. Kovalev, A.P. Yeliseyev. Appl. Magn. Res. **40**, 459 (2010).
- [4] W.J. Westerhaus, O. Knop, M. Falk. Can. J. Chem. **58**, 1355 (1980).
- [5] В.П. Козицкий. Изв. АН СССР. Сер. хим. **1**, 12 (1972).
- [6] S.P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita. Molecular spectroscopy of the triplet state. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1969). 448 p.
- [7] В.А. Гуртов. Твердотельная электроника. ПетрГУ, Петрозаводск (2004). 312 с.
- [8] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 395 502 (2009).